Elektrische Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmung des G-Wertes bei röntgenbestrahlten Flüssigkeiten verschiedener Molekularstruktur

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Werner F. Schmidt

aus Berlin

1961

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmung des G-Wertes bei röntgenbestrahlten Flüssigkeiten verschiedener Molekularstruktur

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

vorgelegt von

Werner F. Schmidt

aus Berlin

1. Referent: Prof. Dr. W. Stein
2. Referent: Prof. Dr. S. Wilking

Tag der mündlichen Prüfung: 27.4. 1966
Tag der Promotion: 16. JULI 1966

Inhalt

Seite

Einleitung 1

A. Überblick über bisher angewandte physikalische Methoden zur Untersuchung der Strahlenwirkung auf Flüssigkeiten und ihre Ergebnisse

1. Gesamtüberblick 3

2. Die Methode der Leitfähigkeitsmessung 5

3. Bestimmung des G-Wertes aus Leitfähigkeitsmessungen 10

3.1. Theoretische Betrachtungen zur Ermittlung des G-Wertes aus Leitfähigkeitsmessungen 10
3.2. Die strahleninduzierte Leitfähigkeit 12
3.3. Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten 13
3.4. Messung der Beweglichkeiten der durch die Strahlung erzeugten Ionen 13
3.5. Dosimetrie 15

4. Aufgabenstellung 16

B. Eigene Untersuchungen

5. Meßmethoden, untersuchte Flüssigkeiten 17

5.1. Geräte 17
5.2. Das Meßzellenproblem 18
5.3. Die eigene Meßzellenkonstruktion 20
5.4. Leitfähigkeitsmessungen 21
5.5. Abklingkurven 21
5.6. Beweglichkeitsmessungen 22
5.7. Dosimetrie 25
5.8. Die Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten . 27

Seite

6. Meßergebnisse und Diskussion 32

6.1. Beweglichkeitsmessungen 32
6.2. Abklingkurven, Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten 38
6.3. Bestimmung der in den Flüssigkeiten absorbierten Strahlungsenergien 42
6.4. Leitfähigkeitsmessungen, Ermittlung des G-Wertes für die Erzeugung freier Ionen 45
6.5. Fehlerkritik und Diskussion der Ergebnisse 48

7. Zusammenfassung 58

8. Literatur 60

9. Bilderanhang

Einleitung

Pei der Untersuchung der biologischen Wirkung ionisierender Strahlen besteht das Problem, aus den nach der Bestrahlung beobachteten Veränderungen (Teilungshemmung, Strahlensyndrom u.a.) auf die Prozesse zu schließen, die zur Ausbildung des biologischen Strahlenschadens geführt haben. Eine quantitative Erfassung der biologischen Wirkung ionisierender Strahlung erfolgte 1922 von DESSAUER |D1| mit seiner "Punktwärmetheorie", die in der Folgezeit von verschiedenen Forschern zur Treffertheorie ausgebaut wurde. Der Stand der Treffertheorie am Ende des 2. Weltkrieges wurde z.B. von TIMOFEÉFF - RESSOVSKY und ZIMMER |T5| und LEA |L3| dargestellt. Eine Zusammenfassung neuerer Ergebnisse findet man bei SOMMERMEYER |S10| oder ZIMMER |Z2|.

Die klassische Treffertheorie befaßt sich nur mit den sogenannten direkten Treffern. Im biologischen Objekt wird ein empfindlicher Bereich angenommen, der durch die ionisierende Strahlung verändert wird (Ionisation, Anregung, Dissoziation u.a.) und aus dessen Veränderung die biologische Wirkung hergeleitet werden kann. Daneben wurde jedoch bald erkannt, daß auch sogenannte indirekte Treffer eine wesentliche Rolle spielen können. RAJEWSKY |R1| untersuchte bestrahlte Eiweißlösungen und kam dabei zu der Vermutung, daß die bei der Bestrahlung des Wassers entstandenen Produkte eine Wirkung auf die Eiweißmolekel ausüben. Inzwischen ist durch eine Vielzahl von Experimenten die Existenz dieser indirekten Treffer bewiesen worden. SIX |S8| entwickelte 1954 eine Treffertheorie der indirekten Strahlenwirkung. Er ging dabei von der Vorstellung aus, daß durch die Strahlung "Energieträger" erzeugt werden, die durch Diffusion zu den "empfindlichen Bereichen" gelangen und diese verändern können.

Auf der anderen Seite handelt es sich bei der biologischen Strahlenwirkung zweifellos um eine Reaktionskette, die von der primären Energieabsorption durch einzelne Molekeln in der Zelle über physiko-chemische und biochemische Veränderungen zum makroskopisch beobachteten Strahlenschaden führt.

Zur Zeit ist es unmöglich, die Ausbildung dieser Reaktionskette innerhalb des lebenden Organismus lückenlos zu verfolgen. Es muß daher versucht werden, die verschiedenen Stadien der Strahlenwirkung an einfachen Modellen zu untersuchen. Daneben können durch Modifizierung des Bestrahlungsmilieus, Variation der physikalischen Bestrahlungsparameter (Dosisleistung, Impulsbestrahlung, Strahlenart u.a.) oder Untersuchung von Reaktivierungsphänomenen Aussagen über die verschiedenen Stadien der biologischen Strahlenwirkung gewonnen werden.

Da die biologische Materie im allgemeinen einen hohen Wassergehalt aufweist, sind die Strahlenwirkungen auf Wasser und wäßrige Lösungen bisher besonders intensiv untersucht worden. Einen Überblick über die neuesten Erkenntnisse bezüglich der Strahlenwirkung auf Wasser und wäßrige Lösungen findet man bei ALLEN |A9|, HART |H2| und WEISS |W1|. Die Übertragung dieser strahlenchemischen Ergebnisse auf die Verhältnisse bei der Bestrahlung von Zellen ist nicht immer möglich (z.B. NAKKEN |N1|). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß in der Zelle die Moleküle nicht nur in homogener Verteilung - wie z.B. in der wäßrigen Lösung - sondern in Aggregaten, Komplexen u.a. vorliegen. In Abb. 1 sind einige mögliche Existenzformen von Molekülen in einer Zelle dargestellt (nach OKADA |O1|). Daß z.B. feste Partikel die Vorgänge bei der Radiolyse von Flüssigkeiten entscheidend beeinflussen können, wurde von LUCHOWIZKIJ u.a. |L10| am Beispiel einer Jod-Heptan-Lösung gezeigt. Dennoch stellen Untersuchungen über die Strahlenwirkung auf Flüssigkeiten eine wesentliche Voraussetzung für die Aufklärung der biologischen Strahlenwirkung dar, nicht zuletzt auch deshalb, weil der flüssige Aggregatzustand eine wesentliche physikalische Komponente der lebenden Zelle darstellt.

A. Überblick über bisher angewandte physikalische Methoden zur Untersuchung der Strahlenwirkung auf Flüssigkeiten und ihre Ergebnisse

1. Gesamtüberblick

Die Untersuchungen der Strahlenwirkung auf Flüssigkeiten wurden schon 1927 von FRICKE |F7| mit dem Studium wäßriger Eisen-II-Sulfatlösungen begonnen. Es zeigte sich, daß Fe^{2+} in wäßriger Lösung unter dem Einfluß von Röntgenstrahlung zu Fe^{3+} oxydiert wird. Unter bestimmten Bedingungen ist die Zahl der oxydierten Fe^{3+}-Ionen proportional der absorbierten Strahlendosis, so daß dieses chemische System zur Dosimetrie von Röntgen- und Gammastrahlung weite Verbreitung gefunden hat. In der Folgezeit wurden strahlenchemische Untersuchungen an Wasser, wäßrigen Lösungen und anderen Flüssigkeiten durchgeführt, die sich vorwiegend mit der Identifizierung der Umwandlungsprodukte und der Bestimmung der Ausbeutefaktoren beschäftigten. Als Maß für die Ausbeute wird meist der G-Wert angegeben, der die Zahl der veränderten Molekeln pro 100 eV absorbierter Strahlenenergie angibt. Die Formulierung von Reaktionsgleichungen führte zur Annahme spezieller Primärvorgänge und sekundärer Reaktionen der primär gebildeten Radikale. Die Existenz kurzlebiger Zwischenprodukte mußte postuliert werden. Einen ersten experimentellen Hinweis auf derartige kurzlebige Teilchen lieferte die Impulsbestrahlung von entlüftetem Wasser mit schnellen Elektronen, wobei die entstandene H_2O_2-Konzentration in Abhängigkeit von der Impulsfrequenz untersucht wurde (GHORMLEY |G7|). Theoretische Überlegungen von PLATZMAN |P2| deuteten darauf hin, daß das bei der Ionisation einer Flüssigkeitsmolekel erzeugte Elektron vom positiven Ion fort diffundieren und Reaktionen mit anderen gelösten Molekeln ausführen kann. HART und BOAG |H1| sowie KEENE |K2| gelang es 1962, die Existenz dieser solvatisierten Elektronen durch ihr optisches Absorptionsspektrum experimentell nachzuweisen. HART und BOAG bestrahlten reines Wasser mit einem Puls schneller Elektronen und untersuchten in definierten Abständen nach dem Ende des Elektronenpulses mit Hilfe eines kontinuierlichen

Lichtblitzes die Absorption der bestrahlten Wasserprobe. Auf diese Weise entdeckten sie ein breites Absorptionsband mit einem Maximum bei 700 nm, das mit einer Halbwertszeit von ca. 5 µsec verschwand. KEENE beobachtete die zeitliche Veränderung der optischen Absorption bestrahlter Wasserproben bei definierten Wellenlängen mit einem Photomultiplier und kam zum gleichen Ergebnis wie HART und BOAG. Inzwischen hat sich diese Methode als äußerst fruchtbar zur Beobachtung von Primär- und Sekundärprozessen bei der Radiolyse von wäßrigen Lösungen und Alkoholen erwiesen (KEENE |K3|,TAUB |T1|, GORDON |G8|, u.a.).

Eine andere Methode zum Nachweis von Radikalen, die bei der Bestrahlung von Flüssigkeiten, festen Körpern oder biologischem Material (Samenkörner, Zellen u.a.) entstehen, stellt die Elektronenspinresonanz dar. Messungen an wäßrigen Lösungen sind nur im eingefrorenen Zustand möglich, da flüssiges Wasser wegen seiner hohen Dielektrizitätskonstante die Güte des Resonators im Spektrometer zu stark verschlechtert. Die an festen Lösungen gewonnenen Ergebnisse können Hinweise geben, sie sind jedoch nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse in der Flüssigkeit zu übertragen. Dennoch haben die mit der Elektronenspinresonanz erhaltenen Ergebnisse u.a. wertvolle Informationen über die Kinetik der biologischen Strahlenwirkung geliefert (SCHOFFA |S1|, MÜLLER |M3|).

Die dritte - in der letzten Zeit immer häufiger angewandte - Methode zum Nachweis von kurzlebigen Zwischenprodukten bei der Radiolyse von Flüssigkeiten ist die Messung der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit während und nach der Bestrahlung. BOAG, ADAMS und HART |B8| konnten parallel zu ihren optischen Untersuchungen die durch die solvatisierten Elektronen hervorgerufene Leitfähigkeitserhöhung bei der Bestrahlung von reinem Wasser nachweisen. Ein Überblick über weitere Arbeiten, die elektrische Leitfähigkeitsmessungen an bestrahlten Flüssigkeiten beschreiben, wird in Kap. 2. gegeben.

Neben diesen Effekten sind bisher andere selten zur Untersuchung der Strahlenwirkung auf Flüssigkeiten herangezogen worden. SIX |S7| beobachtete die Lumineszenz reinen Wassers

bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlung. ZAGORSKI |Z1| benutzte polarographische Methoden zur Untersuchung kinetischer Prozesse während der Bestrahlung wäßriger Lösungen.

2. Die Methode der Leitfähigkeitsmessung

Schon bald nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen wurde von THOMSON |T4| 1897 beobachtet, daß isolierende Flüssigkeiten während der Einwirkung von Röntgenstrahlung eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit aufwiesen. 1902 konnte CURIE |C4| den gleichen Effekt mit der Strahlung des Radiums erzeugen. Dabei stellte er schon einen wesentlichen Unterschied zwischen der Ionisation von Gasen und Flüssigkeiten fest. Während bei Gasen nach Erreichung einer bestimmten Spannung an der Meßzelle der Strom praktisch konstant blieb (Sättigungsstrom), konnte bei Flüssigkeiten ein derartiger Bereich nicht beobachtet werden. Der Strom nahm monoton mit der angelegten Spannung zu.

Zur genaueren Klärung dieser Strom-Spannungsabhängigkeit bei der Bestrahlung flüssiger Dielektrika wurden in den Jahren 1908 bis 1913 von JAFFÉ |J2, J3, J4, J5| und v.d. BIJL |B3| eine Reihe von Messungen durchgeführt, die dann zur Theorie der Kolonnenionisation (JAFFÉ |J5|) führten. JAFFÉ nimmt an, daß die Ionisationen in Flüssigkeiten in Form von Kolonnen entlang der Bahnen der geladenen Teilchen erfolgen. Diese anfängliche Verteilung der Ionen wird durch Rekombinations- und Diffusionsprozesse modifiziert. Dabei spielt die Orientierung von Kolonnenachsen und Richtung der elektrischen Feldstärke eine wesentliche Rolle. Unter Berücksichtigung dieser Parameter gelang es JAFFÉ , die Feldstärkeabhängigkeit des Ionisationsstromes zu berechnen.

Von MOHLER und TAYLOR |M1|, |T2| wurde 1934 eine systematische Untersuchung der durch Röntgenstrahlen induzierten elektrischen Leitfähigkeit bei Schwefelkohlenstoff durchgeführt. Die gemessenen Strom-Feldstärke-Kurven zeigten gute Übereinstimmung mit der von JAFFÉ abgeleiteten theoretischen Abhängigkeit. Die für unendlich hohe Feldstärken extrapolierten Sättigungsströme I_s waren proportional zur Intensität der

Röntgenstrahlung. Aus der in der Flüssigkeit absorbierten Strahlungsenergie und dem Sättigungsstrom konnten MOHLER und TAYLOR den mittleren Energiebedarf für die Erzeugung eines Ionenpaares zu W = 28 eV bestimmen. Dieser Wert stimmt ungefähr mit dem W-Wert für gasförmigen Schwefelkohlenstoff überein (W = 26,5 eV nach JANSSEN u.a. |J6|).

Bei n-Hexan konnte ADAMCZEWSKI |A1| 1934 die JAFFÉsche Theorie bis zu Feldstärken von 10 kV/cm bestätigen.

Die durch Gammastrahlung bei iso-Octan induzierte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wurde von PAO |P1| 1943 untersucht. Die gemessenen Strom-Feldstärke-Kurven zeigten einen Verlauf, der den Folgerungen der JAFFÉschen Theorie entsprach.

Abweichungen von der JAFFÉschen Theorie wurden von RICHARDS |R2| 1953 beim Hexan gefunden. Er untersuchte den von Alphateilchen in Hexan erzeugten Ionisationsstrom für zwei verschiedene Bestrahlungsanordnungen: a) Die Bahnen der Alphateilchen und die Richtung der elektrischen Feldstärke waren parallel, b) die Alphateilchen flogen senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes in die Flüssigkeit. Nach der JAFFÉschen Theorie waren unterschiedliche Ionisationsströme zu erwarten, während die experimentellen Werte übereinstimmten. RICHARDS deutete diesen Effekt mit der Annahme, daß durch die δ-Teilchen eine homogene Verteilung der Ionen in der Flüssigkeit erzeugt wurde. Die Bestrahlung verflüssigter Gase mit Röntgen- und Alphastrahlen durch GERRITSEN |G3, G4, G5| zeigte ebenfalls, daß die Ionisationsstrom-Feldstärkeabhängigkeit nicht der JAFFÉschen Theorie folgt. Diese Abweichungen deuten darauf hin, daß die Rekombination der Ionen der vorherrschende Prozeß ist, gegenüber dem man die Diffusion der erzeugten Ionen vernachlässigen kann. Diese Abweichungen führten KRAMERS |K4| zu einer Modifizierung der JAFFÉschen Theorie.

Eine Reihe von Autoren beschäftigt sich mit der Möglichkeit, die durch ionisierende Strahlung induzierte Leitfähigkeitserhöhung bei isolierenden Flüssigkeiten zum Nachweis, zur Identifizierung und Dosimetrie zu benutzen. Eine systematische Untersuchung der Verwendung von flüssigen Alkanen zur

Dosimetrie von Röntgen- und Gammastrahlung wurde schon 1932 von ADAMCZEWSKI |A3| begonnen. Aus dem Vergleich der Effekte bei Flüssigkeiten und komprimierten Gasen konnte er eine Gleichung ableiten, die den Ionisationsstrom für flüssige Alkane in Abhängigkeit von der Dosisleistung beschreibt. BLANC und Mitarbeiter |B4, B5, B6| untersuchten das Verhalten von mit n-Hexan gefüllten Ionisationskammern bei hohen Feldstärken unter der Einwirkung verschiedener Strahlenarten. Die Feldstärkeabhängigkeit des Ionisationsstromes folgte bis zu einer bestimmten Feldstärke E_s der JAFFÉschen Theorie. Oberhalb von E_s setzte jedoch ein starker Anstieg des Stromes ein, der bei höheren Werten der Feldstärke exponentiellen Verlauf zeigte. BLANC nimmt daher an, daß eine zusätzliche Ladungsträgererzeugung durch Stoßionisation erfolgt. Es zeigte sich allerdings, daß dieser Effekt auf Verunreinigungen zurückgeführt werden kann, da bei Hexanfüllungen, die längere Zeit vor der Bestrahlung einem elektrischen Feld ausgesetzt waren, der Einsatz des exponentiellen Anwachsens des Stromes erst bei höheren Feldstärken erfolgte als bei unbehandelten Proben. Durch die vorhergehende Einwirkung eines elektrischen Feldes wurden wahrscheinlich einige Verunreinigungen durch Elektrolyse beseitigt. Im Bereich der JAFFÉschen Theorie sind jedoch die Ionisationsströme proportional der Strahlenintensität. Darüber hinaus konnten BLANC, MATHIEU und TORRES |B7| zeigen, daß die Neigung des linearen Teiles der Strom-Feldstärke-Kurve charakterisch für die Qualität der Strahlung ist, so daß eine Unterscheidung möglich wird. Zum Nachweis schneller Neutronen, die über Rückstoßprotonen ionisieren, wurden von BLANC und Mitarbeitern |B6| mit Hexan gefüllte Ionisationskammern, von W.F. SCHMIDT |S6| eine mit Cyclohexan gefüllte Anordnung benutzt.

In den letzten Jahren sind einige Arbeiten erschienen, die die Bestimmung der zur Erzeugung eines Ionenpaares in einer Flüssigkeit notwendigen Energie zum Ziel hatten. ULLMAIER |U1| untersuchte die von 20 bzw. 45 kV-Röntgenstrahlung induzierte elektrische Leitfähigkeit bei flüssigen Alkanen, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Aus den gemessenen Strom-Feldstärke-Kurven wurde mit Hilfe der JAFFÉschen Theo-

rie der Sättigungsstrom i_s extrapoliert und die spezifische Energie $W = \frac{E}{i_s/e}$ ermittelt (E absorbierte Strahlungsenergie, e Elementarladung). Die so erhaltenen Werte sind nur für CCl_4 und CS_2 mit denen von Gasen vergleichbar. Für die flüssigen Alkane liegen sie bis zu viermal höher als für gasförmige. LENKEIT und EBERT |L5|, die für einige Alkane und Cyclohexan ein ähnliches Ergebnis erhielten, weisen darauf hin, daß diese hohen Werte durch die bevorzugte Rekombination (EBERT u.a. |E2|) verursacht zu sein scheinen.

Während von ULLMAIER |U1| und LENKEIT |L5| durch Extrapolation der Strom-Feldstärke-Kurve zu unendlich hoher Feldstärke die Zahl der primär gebildeten Ionen bestimmt wurde, versuchten ALLEN und HUMMEL |A7| sowie FREEMAN |F2, F3, F4, F5, F6|, mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bei niedrigen Feldstärken die Konzentration der Ionen zu ermitteln, die nicht durch Anfangsrekombination wieder verschwinden, sondern sich durch Diffusion über die Flüssigkeit homogen verteilen. ALLEN und HUMMEL untersuchten die durch 1,5 MeV-Röntgenstrahlen bei n-Hexan induzierte elektrische Leitfähigkeit bei Feldstärken von ∿1 V/cm. Daneben führten sie Beweglichkeitsmessungen an den durch die Röntgenstrahlung erzeugten Ionen sowie Bestimmungen des Volumenrekombinationskoeffizienten durch. Aus der absorbierten Strahlenenergie und den ermittelten elektrischen Werten konnten sie die Zahl der Ionen, die pro absorbierte 100 eV erzeugt werden, zu $G = 0{,}09 \pm 50\ \%$ bestimmen. FREEMAN untersuchte die von Co^{60}-Gammastrahlung bei n-Hexan, Cyclohexan (|F3|) und einigen anderen Flüssigkeiten (|F6|, vgl. Tab. 12) induzierte elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke. Aus der für die Feldstärke Null extrapolierten Leitfähigkeit und theoretisch bzw. halbempirisch begründeten Formeln für die Beweglichkeit und den Rekombinationskoeffizienten berechnete er für n-Hexan und Cyclohexan einen G-Wert von $G = 0{,}1 \pm 50\ \%$. Bei flüssigem Ammoniak konnten AHRENS und Mitarbeiter |A5| mit Hilfe von Wechselstromleitfähigkeitsmessungen (bei 1 kHz) den G-Wert für durch Co^{60}-Gammastrahlung erzeugte Ladungsträger zu G = 0,5 bis 3 unter der Annahme plausibler Beweglichkeitswerte abschätzen. Während in den bisher

beschriebenen Arbeiten über die strahleninduzierte Leitfähigkeit bei Flüssigkeiten vorwiegend Gleichstrommethoden angewendet wurden, führte K. SCHMIDT |S4, S5| Wechselstrommessungen zur Untersuchung der Radiolyse von Wasser durch. Die Benutzung von Wechselstrommethoden ergibt sich aus der hohen Eigenleitfähigkeit des Wassers. Während bei Kohlenwasserstoffen die strahleninduzierte Leitfähigkeit bei genügend hohen Strahlungsintensitäten (z.B. 1 r/min) die Eigenleitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe um Größenordnungen übersteigt, ändert sich beim Wasser während der Bestrahlung die Leitfähigkeit bei 10 kr/min um ca. 2 %. Als Ursache für die reversible Leitfähigkeitserhöhung während der Bestrahlung wird von K. SCHMIDT das Auftreten von O_2^--Ionen angegeben. Außer bei Wasser wurde von LOTZ und K. SCHMIDT |L8, L9| die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Bestrahlung von wäßrigen Choralhydrat-Lösungen untersucht. Irreversible Leitfähigkeitserhöhungen von in vivo bestrahltem Blutserum konnten HLAVATY und Mitarbeiter |H4| nachweisen.

3. Bestimmung des G-Wertes aus Leitfähigkeitsmessungen

3.1. Theoretische Betrachtungen zur Ermittlung des G-Wertes aus Leitfähigkeitsmessungen

Als ein Primärprozeß wird bei der Wirkung ionisierender Strahlung auf Flüssigkeiten die Ionisation angenommen:

$$M \rightsquigarrow M^+ + e^- \quad . \tag{1}$$

Das abgetrennte Elektron hat im allgemeinen eine kinetische Energie, die die thermische der Flüssigkeit überschreitet. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Flüssigkeit ist jedoch klein, so daß die meisten Elektronen ihre kinetische Energie im Coulombschen Anziehungsbereich ihres entsprechenden positiven Ions verlieren und wieder rekombinieren:

$$M^+ + e^- \rightarrow M^* . \tag{2}$$

Diesen Vorgang nennt man die bevorzugte Rekombination oder auch Anfangsrekombination (EBERT |E1|).

Nur ein kleiner Anteil der primär erzeugten freien Elektronen kann dem Anziehungsbereich der positiven Ionen entrinnen. Ob die Elektronen weiterhin in der Flüssigkeit als freie Elektronen oder als negative Ionen existieren, ist eine offene Frage. Durch Diffusion erhält man eine homogene Verteilung der positiven und negativen Ladungsträger, zwischen denen Volumenrekombination stattfindet. Der Volumenrekombinationskoeffizient ist nur vom Einfangquerschnitt und der Beweglichkeit der Ionen abhängig, während der Anfangsrekombinationskoeffizient von der räumlichen und zeitlichen Ionendichteverteilung abhängt.

Im stationären Zustand verschwindet die zeitliche Änderung der Ionenkonzentration gemittelt über lange Zeiten, d.h.

$$\frac{dn}{dt} = 0 \quad . \tag{3}$$

Andererseits ist im stationären Zustand die Zahl der pro Zeiteinheit durch die Strahlung erzeugten freien Ionen gleich der durch Volumenrekombination verschwindenden. Man erhält daher:

$$J - \alpha\, n^2 = 0\,, \qquad (4)$$

dabei sind

n die stationäre Ionenkonzentration eines Vorzeichens pro Volumeneinheit und $n_- = n_+$, cm^{-3}

J die Zahl der pro Zeiteinheit durch die Strahlung erzeugten Ionenpaare, sec^{-1}

α der Volumenrekombinationskoeffizient, $cm^3 \cdot sec^{-1}$.

Setzt man voraus, daß die pro absorbierte Energieeinheit erzeugte Zahl von Ionenpaaren konstant ist, so ist J proportional zur Dosisleistung D_L, und man erhält:

$$J = D_L\, G\, 10^{-2} \qquad (5)$$

D_L Dosisleistung in $eV/cm^3 \cdot sec$

G der G-Wert = Zahl der pro 100 eV absorbierte Energie erzeugten freien Ionenpaare.

Aus Gl. (4) und (5) erhält man für G:

$$G = 10^2\, \frac{\alpha\, n^2}{D_L}\,. \qquad (6)$$

Die stationäre Ionenkonzentration kann nun aus der Messung der strahleninduzierten elektrischen Leitfähigkeit bei niedrigen Feldstärken ermittelt werden. Die Ionisationsstrom-Feldstärkeabhängigkeit ist in diesem Bereich so lange linear, als die durch Volumenrekombination verschwindende Ionenzahl groß ist gegen die Zahl der durch Entladung an den Meßelektroden beseitigten Ionen.

Benutzt man einen Plattenkondensator zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit σ, so erhält man:

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu = \frac{i}{U} \cdot \frac{l}{q} \qquad (7)$$

σ strahleninduzierte spezifische Leitfähigkeit $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

$\mu = \mu_- + \mu_+$ Summe der Beweglichkeiten der gebildeten positiven und negativen Ionen, $cm^2 V^{-1} sec^{-1}$

e Elementarladung, $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ As

i gemessener Ionisationsstrom, A

U Spannung zwischen den Elektroden, V
l Elektrodenabstand, cm
q Elektrodenfläche, cm^2

oder aus (7)

$$n = \frac{i/e}{U} \frac{l}{q} \frac{1}{\mu} = \frac{\sigma}{e \cdot \mu} \quad . \tag{8}$$

Unter Berücksichtigung von (8) ergibt sich daher aus (6) der G-Wert:

$$G = 10^2 \cdot \frac{\sigma^2/e^2}{D_L} \frac{\alpha}{\mu} \frac{1}{\mu} \quad . \tag{9}$$

Zur experimentellen Bestimmung des G-Wertes sind daher vier verschiedene Messungen notwendig:

1. Messung der strahleninduzierten Leitfähigkeit σ.
2. Messung der Ionenbeweglichkeiten μ_+, μ_-.
3. Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten α.
4. Messung der Dosisleistung D_L.

3.2. Die strahleninduzierte Leitfähigkeit

Aus der Gleichung (9) erhält man die Abhängigkeit der strahleninduzierten Leitfähigkeit σ von der Dosisleistung D_L:

$$\sigma^2 = \frac{G \, e^2 \, D_L \, \mu^2}{10^2 \, \alpha} \tag{10}$$

oder

$$\sigma = \frac{e \cdot \mu}{10} \sqrt{\frac{G \cdot D_L}{\alpha}} \tag{11}$$

Setzt man voraus, daß G unabhängig von der Dosisleistung D_L ist, so folgt

$$\sigma \sim D_L^{1/2} \quad . \tag{12}$$

3.3. Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten

Die Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten kann aus der Beobachtung der zeitlichen Variation des Ionisationsstromes nach Abschalten der Röntgenstrahlung erfolgen. Die zeitliche Änderung der Ladungsträgerkonzentration ist dann gegeben durch:

$$\frac{dn}{dt} = - \alpha \, n^2 \, . \qquad (13)$$

Die Integration liefert:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_o} + \alpha \, t \qquad (14)$$

n_o Anfangskonzentration der Ionen.

Unter Berücksichtigung von Gl. (8) ergibt sich für die zeitliche Variation des Stromes:

$$\frac{1}{i/e} = \frac{1}{i_o/e} + \frac{\alpha \, l}{\mu U \, q} \, t \qquad (15)$$

i_o ist der Ionisationsstrom bei Bestrahlung.

Trägt man die reziproke Änderung des Ionisationsstromes nach Abschalten der Röntgenstrahlung über t auf, so erhält man eine Gerade, deren Anstieg α zu ermitteln gestattet. Voraussetzung ist die Kenntnis der Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen.

3.4. Messung der Beweglichkeiten der durch Strahlung erzeugten Ionen

Die ersten Beweglichkeitsmessungen an durch ionisierende Strahlung im Hexan erzeugten Ladungsträgern wurden von JAFFÉ |J4| ausgeführt. Er modifizierte ein von LANGEVIN |L2| angegebenes Verfahren zur Bestimmung der Beweglichkeiten von Ionen in Gasen. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die zwischen zwei ebenen Elektroden befindliche Flüssigkeit wird einer ionisierenden Bestrahlung ausgesetzt, die dann plötzlich unterbrochen wird. Gleichzeitig mit dem Ende der Bestrahlung wird ein elek-

trisches Feld an die Platten gelegt, das nach einer variablen Zeit t umgepolt wird und dann solange angeschaltet bleibt, bis alle Ionen die Elektroden erreicht haben. Trägt man die Ladung, die auf eine Platte gelangt ist, als Funktion der Zeit t auf, so erhält man eine Kurve, die aus soviel geraden Stücken besteht, wie verschiedene Ionensorten vorhanden sind. Voraussetzung ist homogene Ionisierung des ganzen Volumens und Vernachlässigung von Volumenrekombinationsprozessen. JAFFÉ konnte auf diese Weise die Beweglichkeiten der durch Ra-Gammastrahlung bei Hexan induzierten Ladungsträger bestimmen. Er erhielt allerdings für die positiven Ionen eine größere Beweglichkeit als für die negativen Ionen. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu späteren Untersuchungen anderer Autoren.

BIALOBRZESKI |B2| griff die JAFFÉschen Untersuchungen 1936 wieder auf und führte Messungen an flüssigen Alkanen durch. Dabei fand er zwei Arten positiver Ionen und eine negative Ionenart (s. Tab. 5).

Von GZOWSKI und TERLECKI |G9| wurden 1959 Beweglichkeitsmessungen an n-Hexan durchgeführt. Sie bestrahlten einen mit Hexan gefüllten Plattenkondensator parallel zu den Platten mit einem spaltförmig ausgeblendeten Röntgenstrahlenbündel (60 keV). Die Bestrahlung erzeugte in der Flüssigkeit eine dünne Ionisationsschicht, deren Lage zwischen den Platten variiert werden konnte. Nach Abschalten der Röntgenstrahlung wurde eine Spannung an den Kondensator gelegt und die Driftgeschwindigkeit der Ionen gemessen.

ALLEN und HUMMEL |A7| modifizierten diese Methode derart, daß sie einen Schutzringkondensator benutzten, dessen eine Elektrode aus einer dünnen Berylliumplatte bestand. Diese Elektrode diente gleichzeitig als Eintrittsfenster für die Röntgenstrahlung. Die Zelle wurde in der Nähe der Anode einer mit 6 kV betriebenen Röntgenröhre aufgestellt. Die Ionisation durch diese weiche Röntgenstrahlung war praktisch auf einen Bereich von ca. 2 mm beschränkt. Die Strahlung wurde unterbrochen und gleichzeitig eine positive bzw. negative Spannung zwischen 100 und 2000 Volt an die Elektroden gelegt. Aus der Strom-Zeitabhängigkeit konnte die Geschwindigkeit und damit die Beweglichkeit der betreffenden Ionen bestimmt werden.

Eine spezielle photoelektrische Methode wurde zur Untersuchung der Beweglichkeit der negativen Ladungsträger in Hexan von LeBLANC |L4| angewendet. Ein Impuls ultravioletten Lichtes löste aus einer Aluminiumplatte eines mit Hexan gefüllten Kondensators Elektronen durch Photoeffekt aus, deren Driftzeit zur positiven Platte mit dem Oszillographen gemessen wurde. Dabei war die Zeitdauer des Lichtblitzes klein gegen die Driftzeit der Elektronen. LeBLANC erhielt für die Elektronen eine relativ kleine Beweglichkeit und Abweichungen von der Waldenschen Regel, nach der das Produkt aus Ionenbeweglichkeit und Viskosität unabhängig von der Temperatur sein sollte. Diese Ergebnisse führten LeBLANC zur Annahme eines speziellen Strom-Transportmechanismus. Danach sollen die Elektronen während ihres Drifts zur anderen Elektrode die meiste Zeit an neutrale Moleküle in sogenannten "traps" gebunden sein und sich nur für kurze Zeit als freie Elektronen bewegen.

3.5. Dosimetrie

Bei der Messung der Dosisleistung ist bei niederenergetischer Röntgenstrahlung zu berücksichtigen, daß die Strahlung durch die Flüssigkeit wesentlich geschwächt wird, so daß mit einem Dosisleistungsgefälle innerhalb der Flüssigkeit zu rechnen ist. Es sind daher integrierende Methoden (z.B. Fricke-Dosimeter u.a.) bei der Messung anzuwenden.

4. Aufgabenstellung

Bei der Untersuchung der Strahlenwirkung auf Flüssigkeiten interessiert neben der Zahl der primär gebildeten Ionen, die pro Einheit der absorbierten Energie erzeugt werden, auch die Zahl der freien Ionen, die der Anfangsrekombination entrinnen und durch die Flüssigkeit diffundieren. Der G-Wert für die freien Ionen kann aus Leitfähigkeitsmessungen bei niedrigen Feldstärken ermittelt werden, wenn die Beweglichkeit der Ionen und der Volumenrekombinationskoeffizient bekannt sind. Bestimmungen des G(freie Ionen)-Wertes sind bisher von ALLEN und HUMMEL |A7| bei n-Hexan und von FREEMAN |F1 bis F6| bei n-Hexan, Cyclohexan und einigen anderen Flüssigkeiten (vgl. Tab. 12) durchgeführt worden. ALLEN und HUMMEL bestimmten alle in die Gl. (9) eingehenden Größen (σ, μ, α, D_L) experimentell. FREEMAN hingegen ermittelte nur die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ von der Dosisleistung D_L. Für die Bestimmung von μ und α benutzte er theoretische bzw. halbempirische Formeln, die jedoch für μ zu große Werte lieferten.

In der vorliegenden Arbeit sollte die genauere Methode der unabhängigen Messung aller vier in die Gleichung zur Bestimmung des G-Wertes eingehenden Größen auf die Untersuchung einer Reihe weiterer Flüssigkeiten angewendet werden. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten sollten in bestimmten Eigenschaften eine möglichst breite Variation aufweisen. Da für die Messungen eine kommerzielle 60 kV-Röntgenanlage zur Verfügung stand (die auch für biologische Bestrahlungsexperimente diente), konnten die von ALLEN und HUMMEL angewandten speziellen Methoden zur Messung der verschiedenen Größen nicht ohne weiteres übernommen werden. Im einzelnen waren folgende Probleme zu lösen: a) Schnelle Unterbrechung der Röntgenstrahlung, b) möglichst homogene Bestrahlung der Flüssigkeit c) Bestimmung der absorbierten Dosisleistung unter Berücksichtigung eines Dosisleistungsgefälles in der Flüssigkeit und der spektralen Verteilung der Röntgenstrahlung d) Entwicklung einer neuen Methode zur Beweglichkeitsmessung e) Konstruktion und Bau einer geeigneten Meßzelle. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird in Teil B berichtet.

B. Eigene Untersuchungen

5. Meßmethoden, untersuchte Flüssigkeiten

5.1. Geräte

Als Strahlenquelle diente bei allen Untersuchungen eine 60 kV-Röntgenanlage(Dermovolt der Fa. R. Seifert, Hamburg). Die Hochspannung konnte von 0 bis 60 kV stufenlos eingestellt werden. Als Röntgenröhre wurde die Machlett-Röhre OEG 60 benutzt, die ein 1 mm dickes Berylliumfenster hat. Das Röhrengehäuse war mit einer 6 mm starken Messingplatte verbunden, die einen Bleischieber trug, mit dem der Röntgenstrahl unterbrochen werden konnte.

Zur Messung der strahleninduzierten Leitfähigkeitserhöhung wurde die Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Spannung an der Meßzelle aufgenommen. Als Spannungsquellen standen zur Verfügung: 1. Ein Gleichspannungsnetzgerät der Fa. EC-Labor/Starnberg, das eine konstante Gleichspannung von 500 bis 2500 Volt (belastbar bis 20 mA) lieferte, 2. ein Gleichspannungsnetzgerät der Fa. Gossen/Berlin (Konstanter Mod. 1), das eine Gleichspannung von 0,5 bis 15 Volt abgab. Spannungen zwischen 10 und 500 Volt wurden erzeugt, indem mit einem 10-Wendelpotentiometer, 300 kΩ (Fa. Borg) eine Spannungsteilung am Netzgerät 1 hergestellt wurde. Für Messungen zwischen 0 bis $\pm$ 1 Volt wurde Netzgerät 2 benutzt. Die kontinuierliche Unterteilung erfolgte mit einem Spannungsteiler (10-Wendelpotentiometer, 2,9Ω,Fa. Borg).

Zur Strommessung diente ein Universalelektrometer der Fa. Keithley Instruments, Mod. 610 B (Meßbereich: 0,3 A bis 10^{-14} A Vollausschlag, 28 Teilbereiche). An einem Buchsenpaar konnte außerdem eine der Anzeige proportionale Gleichspannung abgenommen werden, die einem Gleichspannungsoszillographen Tektronix 532, Einschub C-A, zugeführt wurde. Eine besondere Schaltung des Elektrometers (fast response) gestattete, auch schnelle Stromänderungen zu verfolgen.

5.2. Das Meßzellenproblem

Bei der Untersuchung der strahleninduzierten Leitfähigkeit in Flüssigkeiten werden meist Meßzellen benutzt, die die Form elektrischer Kondensatoren haben. Jedoch sind bei der Konstruktion derartiger Zellen eine Reihe von Forderungen zu berücksichtigen, die von denen für die Konstruktion von Gasionisationskammern z.T. erheblich abweichen.

Besondere Aufmerksamkeit ist der Wahl des Konstruktionsmaterials zu widmen, wobei folgende Punkte beachtet werden müssen:
a) die hochgereinigten Flüssigkeiten sollen mit möglichst wenig verschiedenen Materialien in Berührung kommen, damit die Gefahr einer erneuten Verunreinigung klein ist. Dabei ist besonders zu beachten, daß die Konstruktionsmaterialien durch die Meßflüssigkeit nicht chemisch angegriffen werden oder in Lösung gehen. Daneben müssen die Werkstoffe auch gegenüber den bei der Bestrahlung entstehenden Radikalen möglichst stabil sein und keine Reaktionen eingehen, da die Flüssigkeit sonst wieder verunreinigt bzw. die Radikalausbeute durch Reaktionen der Radikale mit dem Wandmaterial verkleinert wird.

b) Die strahleninduzierte Leitfähigkeit des Wandmaterials muß klein gegen den Effekt in der Flüssigkeit sein, oder es müssen Abschirmungen vorgesehen werden, die die Bestrahlung der Isolation zwischen den Elektroden verhindern.

c) Bei Untersuchungen mit niederenergetischer Röntgenstrahlung sollte die Geometrie der Meßzelle so beschaffen sein, daß eine möglichst homogene Bestrahlung des gesamten Meßvolumens erfolgt.

Von einigen Autoren wird als Wandmaterial Quarz oder Glas und als Elektrodenmaterial Platin, Stahl, Silber, Wolfram oder Messing verwendet (|A7|, |F2|, |S5|, |L8|, |P1|). Quarzglas, Glas und Platin haben den Vorteil, daß eine intensive Reinigung der Meßzelle mit Königswasser möglich ist. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß Quarz unter dem Einfluß ionisierender Strahlung eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist |B1|, so daß Kriechströme zwischen den Elektroden über und durch die Quarzwand eine Verfälschung der Meßergebnisse ergeben können. Bei einer Glaszelle stellten ALLEN und HUMMEL |A8| ebenfalls der-

artige Kriechströme fest. Von ULLMAIER |U1| und LOTZ und K. SCHMIDT |L8| wurden Ganzmetallzellen aus Aluminium bzw. nichtrostendem Stahl beschrieben. Während bei Glaszellen die Elektroden meist eingeschmolzen werden und das Glas gleichzeitig zur Isolation dient, müssen bei Ganzmetallzellen Kunststoffe zur elektrischen Isolation benutzt werden. Von den Kunststoffen scheinen nur Teflon oder Polyäthylen die notwendigen Eigenschaften hinsichtlich chemischer Beständigkeit und mechanischer Festigkeit zu erfüllen. Kunststoffe mit ungesättigten Gruppen (wie z.B. Plexiglas) sind weniger geeignet, da die durch die Strahlung erzeugten Radikale mit den ungesättigten Gruppen reagieren (vgl. z.B. LIESEM und POHLIT |L6|). Strahleninduzierte Leitfähigkeitserhöhungen sind bei den Kunststoffen ebenfalls beobachtet worden |W4, W5| und daher bei der Konstruktion der Zelle zu berücksichtigen.

Bei Bestrahlung mit harter Gammastrahlung (z.B. Co^{60}) kann auf eine spezielle Geometrie der Zelle verzichtet werden, da man mit einer homogenen Bestrahlung des gesamten Meßvolumens rechnen kann. Die Verwendung niederenergetischer Röntgenstrahlung erfordert ein Eintrittsfenster, das gleichzeitig als Vorfilterung für die Strahlung dienen kann. Im allgemeinen wird man Aluminium wählen. Damit in der Meßflüssigkeit kein allzu großes Dosisleistungsgefälle auftritt, sollte die Flüssigkeitsschicht nicht zu dick gewählt werden. Im allgemeinen werden von den verschiedenen Autoren Parallelplattenkammern (|U1|, |A7|) benutzt, jedoch sind auch zylindrische Anordnungen angewendet worden |P1|, |L8|. Parallelplattenkammern haben den Vorteil homogener Feldstärke im Meßraum. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Plattenabstand nicht beliebig verkleinert werden darf. GAVIS |G2| wies auf Grund theoretischer Betrachtungen über den Stromtransport in Flüssigkeiten mit niedriger Dielektrizitätskonstante darauf hin, daß bei Leitfähigkeitsmessungen das Ohmsche Gesetz nur für Elektrodenabstände $l > 6\delta$ erfüllt ist ($\delta = D\xi$, D Diffusionskoeffizient der Ionen, ξ die Relaxationszeit $\xi = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 / \sigma$, ε, ε_0 Dielektrizitätskonstanten, σ Leitfähigkeit). Bei kleineren Elektrodenabständen ergeben Diffusionsströme eine zusätzliche Leitfähigkeit. Für $\varepsilon = 2$, $\sigma = 10^{-15}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ und $D \approx 10^{-5}\ cm^2.sec^{-1}$ erhält man $\delta \approx 4 \cdot 10^{-2}$ cm.

In vielen Fällen ist es wünschenswert, den Plattenabstand zu variieren, was zusätzlich Konstruktionen erfordert, da die bewegliche Platte abgedichtet werden muß. Ebenso kann es günstig sein, das Eintrittsfenster auswechselbar zu gestalten.

5.3. Eigene Meßzellenkonstruktion

Einige Vorversuche wurden mit einer Ganzmetallzelle aus Messing durchgeführt. Die Isolierung bestand aus Teflon.

Die endgültige Konstruktion wurde ebenfalls in Messing ausgeführt, jedoch waren alle Teile dick elektrolytisch versilbert. Als Geometrie wurde eine Schutzring-Kondensatoranordnung gewählt, wobei der Abstand der Platten variabel war. Abb. 2 zeigt die Meßzelle im Querschnitt. Der obere Teil , der durch eine 2 mm dicke Teflonscheibe gegen die übrige Zelle isoliert ist, kann auf negatives bzw. positives Potential gegen Erde gelegt werden. Die Meßelektrode ME wird mit dem Amperemeter verbunden. Zur Verhinderung von Kriechströmen auf die Meßelektrode ist diese von einer Schutzelektrode SE umgeben, die direkt geerdet ist und sich somit praktisch auf dem gleichen Potential wie die Meßelektrode befindet. Meß- und Schutzelektrode sind gemeinsam über ein Feingewinde (FG, Ganghöhe 1 mm) verschiebbar. Die Abdichtung des Flüssigkeitsvolumens gegen den verschiebbaren Meß-Schutzelektrodenteil erfolgt mit einer strammen Teflonbuchse (TfB). Mit dem Gewindering (GR) können Aluminiumplatten verschiedener Dicke (AlP), die als Eintrittsfenster und Elektrode dienen, aufgeschraubt werden. Die Abdichtung gegen die Wand erfolgt durch einen Polyäthylenring. Die Zu- und Abflußröhren der Zelle bestehen aus Silber und sind über zwei Teflonbuchsen mit zwei Glashähnen verbunden. Die Küken der Glashähne sind ebenfalls aus Teflon.

Die Benutzung einer Schutzringanordnung verhindert unkontrollierbare Kriechströme, die von der Bestrahlung der Isolation herrühren könnten. Darüberhinaus sind die Meß- und Schutzelektrode 3 mm dick, so daß die relativ weiche 55 kV-Röntgenstrahlung stark absorbiert und die Isolation zwischen Meß- und Schutzelektrode praktisch nicht bestrahlt wird.

5.4. Leitfähigkeitsmessungen

Die Bestimmung der strahleninduzierten Leitfähigkeit erfolgte aus der Messung der Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Spannung an der Meßzelle. Der Elektrodenabstand betrug $l = 5$ mm. Vor der Bestrahlung wurde die Meßzelle mehrmals mit der Meßflüssigkeit ausgespült und dann gefüllt, wobei darauf geachtet wurde, daß alle Luftblasen aus der Zelle entfernt waren. Die Meßzelle wurde in einem definierten Abstand vom Fenster der Röntgenröhre aufgestellt. Die gesamte Anordnung zeigt Abb. 3. Das von der Meßelektrode zum Elektrometer führende Kabel war zum Schutz gegen Streustrahlung mehrfach mit 0,2 mm dicker Bleifolie umwickelt. Die Anodenspannung der Röntgenröhre betrug bei allen Messungen 55 kV.

Nachdem ein bestimmter Röhrenstrom eingestellt worden war, wurde der Bleischieber geöffnet und solange mit dem Ablesen des Ionisationsstromes gewartet, bis sich ein konstanter Wert eingestellt hatte (i.a. 10 bis 60 sec). Danach wurde der Bleischieber geschlossen und eine neue Kammer-Spannung (= Spannung an der Meßzelle) eingestellt.

Messungen bei zunehmender und abnehmender Spannung ergaben gleiche Ionisationsstromwerte bei den entsprechenden Spannungen. Ebenso hatte Umpolen der Spannungsquelle keinen Einfluß auf den Betrag der strahleninduzierten Leitfähigkeit. Es wurden Messungen bei höheren Spannungen 0 bis 500 Volt und zwischen -1 Volt und +1 Volt durchgeführt.

5.5. Abklingkurven

Zur Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten α wurde die zeitliche Änderung der strahleninduzierten Leitfähigkeit nach der Unterbrechung der Bestrahlung oszillographisch beobachtet. Der Röntgenröhrenstrom wurde auf einen festen Wert eingestellt und der Bleischieber geöffnet. Nachdem sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte, wurde der Bleischieber mit der Hand schnell geschlossen. Kurz zuvor war der Verschluß der Aufnahmekamera geöffnet worden. Die zeitliche Variation der Leitfähigkeit wurde photographisch registriert, wobei der

Kameraverschluß mindestens zwei Schirmdurchgänge des Elektronenstrahles geöffnet blieb. Die Messungen erfolgten bei verschiedenen Röhrenstromstärken und verschiedenen Spannungen an der Meßzelle. Die elektrische Anordnung war dieselbe wie bei der Aufnahme der Strom-Spannungskurven (s. Abb. 3). Der Gleichspannungsoszillograph war mit dem Ausgang X1 des Elektrometers verbunden (der Ausgang X1 liefert eine der Stromanzeige proportionale Spannung zwischen 0 und 0,2 V). Das Elektrometer wurde in der Schaltung "fast response" betrieben.

Um zu gewährleisten, daß wirklich die Abklingzeit der strahleninduzierten Leitfähigkeit und nicht die Entladungsvorgänge irgendwelcher Kapazitäten gemessen wurden, erfolgte mit einer Drucktastenschaltung die Überprüfung des Elektrometers. Ein 50 MΩ-Widerstand war über einen Spannungsteiler (0,01 Volt bis 1 Volt) mit dem Elektrometer über eine Drucktaste verbunden. Es zeigte sich, daß im betreffenden Strombereich (2.10^{-8} bis 2.10^{-10} A) die Ansprech- und Abklingzeit kleiner 1 msec war, also klein gegen die Abklingzeiten der strahleninduzierten Leitfähigkeit.

Die Verschlußzeit des manuell betätigten Bleischiebers wurde photoelektrisch überprüft. Es ergab sich bei schneller Betätigung eine Verschlußzeit von 20 msec.

5.6. Beweglichkeitsmessungen

Zur Messung der Beweglichkeit der durch die Röntgenstrahlung erzeugten Ionen wurde eine neue Methode entwickelt. Wie bereits erwähnt (vgl. 3.4.) beruhen die Verfahren von GZOWSKI und TERLECKI bzw. ALLEN und HUMMEL darauf, daß durch die Röntgenstrahlung eine dünne Ionisationsschicht in der Flüssigkeit erzeugt wird, deren Drift man nach Abschalten der Strahlung und Anlegen einer Spannung an die Meßzelle beobachtet. Die experimentelle Schwierigkeit bei diesen Methoden liegt in der Synchronisation von Unterbrechung der Strahlung und Anlegen der Meßzellenspannung. Bei GZOWSKI und TERLECKI wurde durch ein Relais die Anodenspannung der Röntgenröhre unterbrochen und die Meßzellenspannung eingeschaltet. ALLEN und HUMMEL benutzten eine Röntgenröhre mit Wehneltzylinder, der zur Unterbrechung

der Strahlung eine negative Spannung gegen die Kathode erhielt. Gleichzeitig schaltete ebenfalls ein Relais die Meßzellenspannung ein. Störend ist bei diesen Verfahren außerdem, daß beim Einschalten der Meßzellenspannung zuerst ein Ladestrom fließt.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Beweglichkeitsmessungen wurde folgende Methode angewendet: Das Eintrittsfenster der Meßzelle bestand aus einer Aluminiumplatte, in der sich in der Mitte gegenüber der Meßelektrode ein Loch von 30 mm Ø befand, das mit einer 10 µ dicken Hostaphanfolie abgeschlossen war. Die mit der Flüssigkeit in Berührung stehende Seite der Folie war mit einer ca. 500 Å dicken Aluminiumschicht bedampft[+]. Der Abstand Folie - Meßelektrode betrug 12 mm. An den Elektroden lag eine Spannung zwischen 500 und 2250 Volt. Die Röntgenröhre wurde bei diesen Messungen mit einer Anodenspannung von 5 bis 6 kV und einem Strom von 30 bis 40 mA betrieben. Mit einem Bleischieber konnte die Strahlung schnell unterbrochen werden. Die gesamte Anordnung zeigt Abb. 4. Die weiche Röntgenstrahlung wird nach Durchtritt durch die Folie in einem ca. 2 mm breiten Bereich in der Flüssigkeit praktisch vollständig absorbiert (Für die Intensität der 6-kV-Quanten ergibt sich eine Schwächung um ca. 90 % durch eine 2 mm dicke Hexanschicht; die energieärmeren Quanten werden entsprechend der Energieabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten weit stärker absorbiert). Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes wandern die durch die Strahlung erzeugten Ionen zu den entsprechend gepolten Elektroden (s. Abb. 5). Dabei haben - je nach Polung der Elektroden - die negativen (positiven) Ionen maximal 2 mm zu durchlaufen, während die positiven (negativen) Ionen maximal 12 mm zurücklegen müssen. Nach dem Einschalten der Röntgenstrahlung wandert eine Ionenart zur Meßelektrode und erfüllt den übrigen nicht von der Röntgenstrahlung erfaßten Raum des Flüssigkeitsvolumens. Wird die Röntgenstrahlung nach hinreichend langer Zeit (einige 10 sec) plötzlich unterbrochen, so wandern die sich noch in der Flüssigkeit befindlichen Ionen

---

[+])Herrn H.-J. Plöhn, I. Physikalisches Institut, FU danke ich für die Bedampfung der Hostaphanfolien.

zu den entsprechenden Elektroden. Die Ionen mit dem längeren Weg erfüllen nach der Unterbrechung der Strahlung praktisch das ganze Meßvolumen, so daß der beobachtete Ionisationsstrom auf die Bewegung dieser Ionen zurückgeführt werden kann.

Zur Berechnung der zeitlichen Abnahme des Stromes nach der Unterbrechung der Strahlung nehmen wir an, daß die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration n proportional der Geschwindigkeit v der Ladungsträger ist, d.h.

$$- dn = k\, v\, dt \quad . \tag{16}$$

Die Integration bis zur Zeit τ liefert:

$$- \int_{n_o}^{n} dn = \int_{o}^{\tau} k\, v\, dt \quad \text{oder} \quad - n + n_o = k\, v\, \tau \quad . \tag{17}$$

n_o ist die Konzentration der Ionen, die zum Zeitpunkt der Unterbrechung der Strahlung ($\tau = 0$) das gesamte Meßvolumen erfüllen.

Die Konstante k ergibt sich aus der Randbedingung $n = 0$ für $\tau = \tau_E$. τ_E ist dabei die Zeit, die die am weitesten von der Elektrode entfernten Ionen zum Erreichen der Elektrode benötigen. τ_E ergibt sich aus dem Elektrodenabstand d, der Spannung U und der Beweglichkeit μ zu:

$$\tau_E = \frac{d^2}{\mu U} \quad . \tag{18}$$

Man erhält mit $k = - \frac{n_o}{d}$

$$n = n_o \left(1 - \frac{\mu U}{d^2} \tau\right) \tag{19}$$

oder für den Strom

$$i = i_o \left(1 - \frac{\mu U}{d^2} \tau\right) \quad . \tag{20}$$

Der Strom nimmt also linear mit der Zeit ab, der Anstieg der Geraden liefert die Beweglichkeit der Ionen. Andererseits ist nach Gl. (18)

$$1/\tau_E = \frac{\mu U}{d^2} \quad , \tag{21}$$

d.h. $1/\tau_E$ über U liefert eine Gerade, aus deren Anstieg man μ berechnen kann. Im Experiment wurden daher Messungen von τ_E bei verschiedenen Spannungen U vorgenommen.

5.7. Dosimetrie

Die Messung der Dosisleistung erfolgte mit Hilfe des Eisensulfatdosimeters nach FRICKE.

Die bei der Wechselwirkung ionisierender Strahlung mit Wasser gebildeten OH- und H-Radikale können direkt bzw. nach Reaktion mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxydieren. Dabei werden pro zerlegtes Wassermolekül 4 Fe^{2+}-Ionen oxydiert. Der G-Wert für diese Oxydation wurde für die Gammastrahlung von Co^{60} zu $G(Fe^{3+}) = 15,6$ bestimmt |A6|. Untersuchungen mit weicher Röntgenstrahlung haben jedoch ergeben, daß in diesem Energiebereich ein etwas kleinerer G-Wert gilt (Tab. 1).

Tab. 1: $G(Fe^{3+})$ bei verschiedenen Röntgenröhrenspannungen

Spannung	$G(Fe^{3+})$	Autor
100 kV_{ss}	14,7 ± 0,5	HAYBITTLE, SAUNDERS, SWALLOW, |H3|
60 kV_{ss}	13,1 ± 0,5	" " " |H3|
62 kV_{ss}	14,2 ± 0,5	SCHMIDT, K., |S3|
50 kV_{ss}	14,8	LOEVINGER und YANIV, |L7|
35 kV_{ss}	14,8	GEVANTMAN und PESTANER, |G6|
14 kV_{ss}	14,4	" " |G6|
8 kV_{ss}	13,4 ± 0,6	COTTIN und LEFORT, |C3|

Ein einheitlicher Gang mit der Quantenenergie ist nicht zu erkennen. Bei unseren Messungen wurde $G(Fe^{3+}) = 14,6 \pm 0,5$ benutzt.

Zur experimentellen Bestimmung der Dosisleistung wurde eine Lösung folgender Zusammensetzung verwendet:

10^{-3} m Eisen-II-Ammoniumsulfat + 0,8 n H_2SO_4 + 10^{-3} m NaCl.

Die Herstellung der Dosimeterlösung erfolgte mit mehrfach destilliertem Wasser, das in einer eigenen Anlage erzeugt wurde. Als Ausgangsprodukt diente entionisiertes Wasser, das 1. aus alkalischer Permanganatlösung, 2. aus saurer Bichromatlösung destilliert wurde. Drei weitere Destillationen erfolgten in einem einstufigen und einem zweistufigen Quarzdestillationsapparat. Das gewonnene gereinigte Wasser zeigte ein $p_H = 5,3$, was auf die im Wasser gelöste Kohlensäure zurückgeführt werden kann. Die Eigenleitfähigkeit betrug $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

Die Lösung wurde in gut reinigten und bei 110 °C getrockneten Glaskolben (Jenaer Glas G 20) aufbewahrt. Zur Dosimetrie wurden kleine Glasschälchen benutzt, die soweit gefüllt waren, daß die Schichtdicke 5 mm betrug. Über die Schälchen wurde die in der Meßzelle benutzte 1 mm dicke Aluminiumscheibe gelegt.

Die Bestimmung der entstandenen Fe^{3+}-Ionenkonzentration erfolgte mit Hilfe eines Beckman-Spektralphotometers durch Messung der Extinktion bei $\lambda = 304$ nm gegenüber einer unbestrahlten Lösung. Der molare Extinktionskoeffizient der Fe^{3+}-Ionen wird als Mittelwert der Messungen verschiedener Laboratorien von ALLEN |A6| zu

$$E_m = 2\,201 \pm 0,4\ \%\ |1\ mol^{-1}\ cm^{-1}| \quad (t = 25\ ^oC)$$

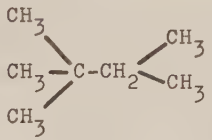
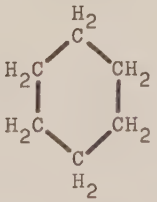
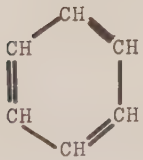
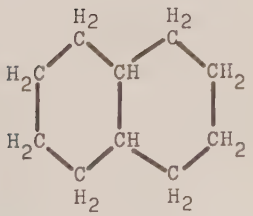
angegeben. Die absorbierte Dosis ergibt sich zu (s. SPINKS, WOODS |S11|):

$$D = 9,66 \cdot 10^8\ \frac{E_b - E_o}{E_m\ d \cdot \rho\ G}\ |rad| \qquad (22)$$

E_b Extinktion der bestrahlten Lösung bei $\lambda = 304$ nm
E_o Extinktion der unbestrahlten Lösung bei $\lambda = 304$ nm
E_m molarer Extinktionskoeffizient (s.o.)
d Dicke der durchstrahlten Schicht = Dicke der Photometerküvette bei uns $d = 1$ cm
ρ Dichte der Lösung, $\rho = 1,024\ g \cdot cm^{-3}$
G G-Wert, bei uns $G(Fe^{3+}) = 14,6 \pm 0,5$.

5.8. Die Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten

Es wurde die strahleninduzierte Leitfähigkeit bei folgenden Flüssigkeiten untersucht:

n-Pentan	C_5H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
n-Hexan	C_6H_{14}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
n-Heptan	C_7H_{16}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
iso-Octan (2,2,4-Trimethylpentan)	C_8H_{18}	
Cyclohexan	C_6H_{12}	
Benzol	C_6H_6	
Dekalin	$C_{10}H_{18}$	
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	

Einen Überblick über einige physikalische Eigenschaften, soweit sie für die vorliegende Arbeit von Interesse sind, gibt Tab. 2 wieder.

Tab. 2: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten

Stoff	M $\lvert g \cdot mol^{-1} \rvert$	ρ $\lvert g \cdot cm^{-3} \rvert$	ε	M-V $\lvert cm^3 mol^{-1} \rvert$	η c P.	ψ $\lvert cm^{-3} \rvert$
n-Pentan	72,15	0,626	1,84	115,3	0,240	$2,19 \cdot 10^{23}$
n-Hexan	86,2	0,660	1,89	130,6	0,326	$2,31 \cdot 10^{23}$
n-Heptan	100,8	0,684	$1,92_5$	245,0	0,409	$2,38 \cdot 10^{23}$
iso-Octan (2,2,4-Trimethyl-Pentan)	114,23	0,703	1,94	162,5	0,464	$2,44 \cdot 10^{23}$
Cyclohexan	84,16	0,779	$2,02_5$	108,0	0,95	$2,67 \cdot 10^{23}$
Benzol	78,11	0,879	2,28	88,9	0,652	$2,84 \cdot 10^{23}$
Dekalin (Dekahydro-naphtalin)	138,25	0,883	2,13	156,0	—	$3,00 \cdot 10^{23}$
Tetrachlor-kohlenstoff	153,84	1,595	2,24	96,5	0,969	$4,62 \cdot 10^{23}$

M: Molekulargewicht, ρ: Dichte, ε: Dielektrizitätskonstante, M-V: Molvolumen (berechnet) η: Zähigkeit, ψ: Elektronendichte (berechnet). Alle Werte für 20 °C. Angaben nach: Handbook of Chemistry and Physics |H5|

Die Auswahl der Flüssigkeiten wurde durch eine Reihe physikalischer und technischer Gesichtspunkte beeinflußt. Nach Möglichkeit sollten Messungen an Flüssigkeiten mit möglichst verschiedenen physikalischen Eigenschaften durchgeführt werden. Am leichtesten ließ sich der Parameter der Molekülstruktur variieren. Die für die Messungen benutzten Flüssigkeiten kann man in drei Gruppen einteilen: 1. fadenförmige Moleküle (n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan), mit Seitenketten (iso-Octan); 2. ringförmige Moleküle (Cyclohexan, Benzol, Dekalin); 3. kompakte Moleküle (Tetrachlorkohlenstoff).

Der Viskositätsbereich der untersuchten Flüssigkeiten erstreckte sich von 0,24 c P. bis 0,97 c P., die Dichte von 0,626 $g.cm^{-3}$ bis 1,595 $g.cm^{-3}$. Interessant wäre eine größere Variation der Dielektrizitätskonstanten gewesen. Es zeigte sich jedoch, daß Flüssigkeiten mit höheren Dielektrizitätskonstanten eine so große Eigenleitfähigkeit hatten, daß die reversible strahleninduzierte Leitfähigkeitsänderung mit der hier angewandten Methode nicht meßbar war. Außerdem wurde durch die Bestrahlung die Eigenleitfähigkeit der Flüssigkeiten weiter erhöht (vgl. auch |S5|, |F6|). Dagegen waren bei den hier untersuchten Flüssigkeiten derartige irreversible Leitfähigkeitserhöhungen nach der Bestrahlung nicht oder nur in ganz geringem Maße zu beobachten.

Ein anderer entscheidender Gesichtspunkt, der die Auswahl der Flüssigkeiten beeinflußte, war die Beschaffung bzw. Aufbereitung der für die Messungen notwendigen Proben. Viele Diskrepanzen in der Literatur über Messungen an Flüssigkeiten können darauf zurückgeführt werden, daß verschiedene Qualitäten der betreffenden Flüssigkeit zur Untersuchung verwendet wurden (KAHAN und MORANT |K1|). Bei Messungen an Alkanen besteht das Hauptproblem in der Beseitigung ungesättigter Verbindungen. Im allgemeinen werden diese Verunreinigungen durch Extrahieren mit konzentrierter Schwefelsäure beseitigt (WEYGAND-HILGETAG |W2|).

Seit einigen Jahren bietet die chemische Industrie verschiedene Flüssigkeiten in hochgereinigter Form als Lösungsmittel für die UV- und IR-Spektroskopie an. Ungesättigte Verbindungen

sind weitgehend entfernt, allerdings enthalten einige Fabrikate oft einen großen Anteil anderer Verunreinigungen. KAHAN und MORANT |K1| untersuchten z.B. gaschromatographisch "Hexan für spektroskopische Zwecke" (engl. Fabrikat) und konnten nur ca. 77 % n-Hexan nachweisen. Der Rest verteilte sich auf andere Kohlenwasserstoffe.

Bei den hier beschriebenen Messungen wurden soweit erhältlich spektroskopisch reine Flüssigkeiten der Fa. Merck AG, Darmstadt (als UVASOLE® im Handel) und der Fa. Schuchardt, München benutzt. n-Pentan war nicht spektroskopisch rein erhältlich. Es wurde daher einer speziellen Reinigung unterworfen. Als Ausgangsprodukt diente n-Pentan für chromatographische Zwecke (Merck AG) 99 %. Die Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Dabei wurde die Schwefelsäure täglich erneuert. Nachdem keine Gelbfärbung der Schwefelsäure mehr auftrat (was auf ungesättigte Verbindungen hingedeutet hätte), wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, mit KOH-Plätzchen versetzt und über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Die mittlere Fraktion wurde zur scharfen Trocknung mit Lithium-Aluminiumhydrid behandelt und danach wieder fraktioniert destilliert. Daran schloß sich eine weitere Destillation an.

Einer derartigen Behandlung wurden auch n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan unterworfen, wobei als Ausgangsmaterial die Qualitäten "für chromatographische Zwecke" oder "pro analysi" dienten. Die so erhaltenen gereinigten Flüssigkeiten zeigten ein UV-Absorptionsspektrum, das dem der spektroskopisch reinen Flüssigkeiten entsprach. Die an diesen Flüssigkeiten durchgeführten Messungen der strahleninduzierten Leitfähigkeit stimmten innerhalb 5 % mit den an den spektroskopisch reinen Flüssigkeiten gewonnenen Ergebnissen überein.

Proben der UVASOLE wurden ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure auf ungesättigte Verbindungen getestet. Es konnte in keinem Falle Gelbfärbung beobachtet werden.

Von einigen Autoren (ADAMCZEWSKI |A3|, ALLEN und HUMMEL |A7|) wird häufig eine zusätzliche elektrische Reinigung durchgeführt. Dabei wird die vorbehandelte Flüssigkeit mehrere

Tab. 3: Eigenschaften der für die Messungen benutzten Flüssigkeitsproben

Flüssigkeit	Fa.	Qualität[+]	Eigenleitfähigkeit[++] $\lvert\Omega^{-1}cm^{-1}\rvert$	
n-Pentan	M.	f.Chromatographie	10^{-16}	
		gereinigt	$5 \cdot 10^{-17}$	$(2 \cdot 10^{-10})$
n-Hexan	M.	f.Chromatographie	10^{-17}	
		gereinigt	10^{-17}	
		UVASOL	$5 \cdot 10^{-18}$	$(10^{-12} \ldots 10^{-19})$
n-Heptan	M.	rein	10^{-16}	
		gereinigt	$(4 \ldots 8) \cdot 10^{-17}$	
		UVASOL	10^{-17}	$(6{,}6 \cdot 10^{-14})$
iso-Octan	M.	UVASOL	10^{-17}	
Cyclohexan	M.	pro analysi	10^{-15}	
		gereinigt	10^{-15}	
		UVASOL	10^{-17}	$(1{,}9 \cdot 10^{-14})$
Benzol	M.	UVASOL	10^{-15}	$(3{,}8 \cdot 10^{-14})$
Dekalin	S.	f.spektroskopische Zwecke	10^{-17}	
Tetrachlorkohlenstoff	M.	UVASOL	10^{-15}	$(2 \cdot 10^{-16})$

M. = Fa. Merck
S. = Fa. Schuchardt

[+]) Der Gehalt der UVASOLE beträgt nach Angaben der Fa. Merck bei den Alkanen mind. 99 % bei den übrigen Flüssigkeiten mind. 99,5 %.
n-Pentan für Chromatographie ist ebenfalls mind. 99 %ig.
Qualität gereinigt: Als Ausgangsmaterial für die selbst gereinigten Flüssigkeitsproben diente die an erster Stelle angegebene Qualität.

[++]) Die Eigenleitfähigkeit wurde bei 1 kV/cm gemessen. Die Werte geben nur die Größenordnung der beobachteten Eigenleitfähigkeit wieder, da Proben aus verschiedenen Flaschen der

gleichen Flüssigkeitsqualität of recht erhebliche Unterschiede (bis etwa Faktor 3) in der Eigenleitfähigkeit zeigten. Die Werte in Klammern sind Angaben aus LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen |L1| . Die meisten der hier verwendeten Flüssigkeitsproben hatten eine kleinere Eigenleitfähigkeit als bisher in der Literatur angegeben wurde. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die in |L1| zitierten Werte z.T. aus älteren Arbeiten stammen, z.T. aus Arbeiten, bei denen die Eigenleitfähigkeit der Flüssigkeiten nicht Hauptproblem war. Der hier beobachtete etwas höhere Wert für CCl_4 könnte auf geringe Spuren von Wasser zurückzuführen sein.

Stunden lang einem starken elektrischen Feld (einige kV/cm) ausgesetzt. Als Gefäßmaterial kommt nur Quarz und als Elektrodenmaterial nur Platin in Frage, weil sonst die Flüssigkeit wieder verunreinigt wird. Da die Eigenleitfähigkeiten der hier benutzten Flüssigkeiten in der Größenordnung der von anderen Autoren angegebenen Werte lagen, wurde auf eine weitere elektrische Reinigung verzichtet. Problematisch bei der elektrischen Reinigung bleibt darüber hinaus, daß die an den Elektroden abgeschiedenen Elektrolyseprodukte beim Auslassen der Flüssigkeit mitgerissen werden können.

Die Tab. 3 gibt einen Überblick über die speziellen Eigenschaften der für die Messungen benutzten Flüssigkeiten.

6. Meßergebnisse und Diskussion

6.1. Beweglichkeitsmessungen

In Abb. 6 bis 19 sind einige typische Oszillogramme für die verschiedenen Flüssigkeiten wiedergegeben. Wie man sieht, ist im allgemeinen der nach Gl.(20) lineare Abklingvorgang des Stromes experimentell verifiziert. Leichte Abweichungen vom linearen Verlauf können davon herrühren, daß durch Diffusion die homogene Verteilung der Ionen im Meßvolumen gestört wird. Insbesondere wird die scharfe Begrenzung der Ionensäule (vgl. Abb. 5) während des Drifts zur Meßelektrode verwischt. Der leicht gekrümmte Teil, der sich an den linearen Abfall des Stromes anschließt, könnte durch diesen Effekt hervorgerufen sein. Für eine solche Deutung spricht auch die Tatsache, daß dieser Ausläufer um so weniger in Erscheinung trat, je höher die angelegte Spannung war.

Die Zeiten τ_E wurden ermittelt, indem der lineare Teil der Abklingkurve auf die Nullinie extrapoliert wurde. Diese Driftzeitmessungen wurden bei verschiedenen Kammerspannungen durchgeführt. Pro Spannungswert und Ionenart erfolgten 2 bis 5 Messungen, wobei auch manchmal die Flüssigkeit erneuert wurde. Die verschiedenen Meßergebnisse schwanken mit einem mittleren Fehler von ca. 10 % um den Mittelwert. In Abb. 20 bis 29 sind die Mittelwerte von $1/\tau_E$ über U (Kammerspannung = Spannung zwischen den Elektroden) aufgetragen. Aus dem Anstieg der Geraden konnten dann nach Gl. (21) die Beweglichkeiten der betreffenden Ionen ermittelt werden. Tab. 4 gibt die so erhaltenen Ergebnisse wieder.

Tab. 4: Experimentelle Werte der Ionenbeweglichkeiten (d = 12 mm) t = 23 ± 1 °C

Flüssigkeit	$\mu_- \cdot 10^4$ $cm^2V^{-1}sec^{-1}$	$\mu_+ \cdot 10^4$ $cm^2V^{-1}sec^{-1}$	$\mu_{th} \cdot 10^4$ $cm^2V^{-1}sec^{-1}$ ++)
n-Pentan	(12,3)+)	(11,4)+)	17,8
n-Hexan	9,1 ± 1,0	8,5 ± 0,8	13,2
n-Heptan	7,2 ± 0,7	6,5 ± 0,6	7,8
iso-Octan	7,6 ± 0,8	7,1 ± 0,7	9,6
Cyclohexan	5,6 ± 0,6	4,7 ± 0,5	5,2
Benzol	5,2 ± 0,5	5,2 ± 0,5	8,0
Dekalin	3,7 ± 0,4	3,7 ± 0,4	—
Tetrachlorkohlenstoff	4,3 ± 0,4	4,3 ± 0,4	7,2

+)Die experimentellen Werte für n-Pentan sind extrapoliert (s.u.).

++)μ_{th} sind die aus Gl. (23b) und (24) berechneten Beweglichkeiten (s.u.)

Beweglichkeitsmessungen bei n-Pentan wurden nicht durchgeführt. Pentan hat einen niedrigen Siedepunkt (36,2 °C) und besitzt daher bei Zimmertemperatur einen ziemlich hohen Dampfdruck, so daß eine Zerstörung der dünnen Hostaphanfolie befürchtet werden mußte. Die Werte für n-Pentan sind extrapoliert aus den Werten für n-Hexan und n-Heptan unter der Annahme der Walden-

schen Regel $\mu \cdot n = \text{const.}$

Ein Vergleich der hier angegebenen Werte mit denen anderer Autoren ist nur für n-Hexan sinnvoll möglich, da für diese Flüssigkeit die meisten Messungen vorliegen. Tab. 6 gibt die von den verschiedenen Autoren bei n-Hexan gemessenen Beweglichkeiten strahleninduzierter Ionen wieder. Wo nur Werte für negative Ionen angegeben sind, handelt es sich um durch ultraviolettes Licht aus einer Elektrode ausgelöste Elektronen (vgl. 3.4.). Die angegebenen Werte schwanken etwa um den Faktor 3, wobei allerdings die neueren Werte höher liegen als die Werte der älteren Untersuchungen. Das kann daher kommen, daß der Reinigung der Flüssigkeiten in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde, während früher derart hochgereinigte Qualitäten nicht zu erhalten waren. Ungesättigte Verbindungen führen zu einer Erniedrigung der Beweglichkeit. ALLEN und HUMMEL |A7| stellten z.B. fest, daß bei der Probe mit den Beweglichkeitswerten 1,8 und 3,3 (vgl. Tab. 6) mit konzentrierter Schwefelsäure ungesättigte Verbindungen nachgewiesen werden konnten.

Weitere Literaturwerte für die hier untersuchten Flüssigkeiten sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tab. 5: Literaturwerte der Beweglichkeiten bei n-Pentan, n-Heptan, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff

Flüssigkeit	$\mu_- \cdot 10^4$ $\mu_+ \cdot 10^4$ $\lvert cm^2 V^{-1} sec^{-1} \rvert$	Methode	Autor
n-Pentan (Zimmertemp.)	5,91 3,73 12,01	Langevin	BIALOBRZEWSKI (1936)
n-Heptan (Zimmertemp.)	2,65 1,8 4,58	Langevin	BIALOBRZEWSKI (1936)
n-Heptan (25 °C)	13,0 —	photoelektr.	LeBLANC (1959)
Cyclohexan (25 °C)	4,12 1,08	dünne Ionisationsschicht	JACHYM (1963)
Tetrachlorkohlenstoff (Zimmertemp.)	$\frac{\mu_+ + \mu_-}{2} = 2{,}25$	Diffusionsmessungen	v.d. BIJL (1912)

Tab. 6: Vergleich der verschiedenen bisher für n-Hexan gemessenen Beweglichkeiten (bei Zimmertemperatur)

$\mu_- \cdot 10^4$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$	$\mu_+ \cdot 10^4$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$	Methode	Autor	
4,17	6,03	Langevin	JAFFÉ |J4|	1910
4,4	8,27 2,8	Langevin	BIALOBRZEWSKI |B2|	1936
4,4	2,8	Langevin	ADAMSZEWSKI |A2|	1937
13	4,1	dünne Ionisationsschicht	GZOWSKI, TERLECKI |G9|	1959
9,2	5,8	dünne Ionisationsschicht	GZOWSKI |G10|	1962
7,6 7,5 (1,8	3,8 4,0 3,3)	dünne Ionisationsschicht	ALLEN und HUMMEL |A7|	1963
10 ± 2	6,9 ± 0,6	dünne Ionisationsschicht	ALLEN und HUMMEL |A8|	1963
12,5	—	photoelektrisch	LeBLANC |L4|	1959
8,5	—	photoelektrisch	Pyong-un-chong |P3|	1960
8	—	photoelektrisch	SWAN |S12|	1961
5	—	photoelektrisch	MORANT |M2|	1960
10	—	photoelektrisch	CHONG und INUISHI |C2|	1960
9,8	—	photoelektrisch	TERLECKI |T3|	1962

Da bisher nur von BIALOBRZEWSKI |B2| drei verschiedene Ionensorten bei flüssigen Alkanen beobachtet wurden, liegt die Vermutung nahe, daß eine spezielle Verunreinigung zur Ausbildung der dritten Ionensorte führte.

Ein Vergleich der Beweglichkeiten für die negativen und positiven Ionen bei n-Hexan und den anderen Flüssigkeiten scheint darauf hinzuweisen, daß i. allg. die negativen Ionen eine größere Beweglichkeit besitzen als die positiven. Eine Differenz in dieser Richtung deutet sich auch bei unseren Messungen an, wenngleich eine statistische Signifikanz nicht besteht. Für die negativen Ionen liegen die mit der photoelektrischen Methode (LeBLANC |L4|) gemessenen Werte am höchsten. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß ein prinzipieller Unterschied besteht: Bei der Untersuchung strahleninduzierter Ionen erfolgt außerdem durch die Strahlung eine Radiolyse der Flüssigkeit, die u.a. zur Bildung ungesättigter Verbindungen führt. Die Radiolyseprodukte können natürlich mit den primär gebildeten Ionen reagieren und langsamere Ionen bilden. Bei der photoelektrischen Methode wird die Flüssigkeit selbst durch die ultraviolette Strahlung nicht umgewandelt, da die Frequenz des Lichtes so gewählt wird, daß zwar ein photoelektrischer Effekt möglich ist, jedoch keine UV-Absorptionsbanden der Flüssigkeit angeregt werden.

Bei der Hexan-Radiolyse wird als wesentlichste ungesättigte Verbindung 2-Hexen gebildet mit einem G-Wert von G(2-Hexen) = 0,1 bis 0,2 (nach GÄUMAN |G1| und DEWHURST |D2|).

Andererseits konnte FREEMAN |F3| experimentell zeigen, daß in erster Näherung $\mu_- = \mu_+$ sein muß. Er untersuchte die strahleninduzierte Leitfähigkeit von Cyclohexan in Gegenwart verschiedener Elektronenfänger (J_2, CCL_4, Äthyläther u.a.). Die Ionenbeweglichkeiten wurden berechnet. Nach KRAMERS |K4| gilt folgender Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit μ eines Ions und seinem Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{\mu k T}{c \cdot e} \qquad (23a)$$

oder

$$\mu = \frac{D\, c\, e}{k\, T} \qquad (23b)$$

μ Beweglichkeit des Ions, $|cm^2V^{-1}s^{-1}|$
D Diffusionskoeffizient des Ions $|cm^2sec^{-1}|$
kT thermische Energie, eV, k Boltzmannkonstante
ce Ladung des Ions, e Elementarladung, i. allg. wird c = 1 für strahleninduzierte Ionen angenommen.

CHANG und WILKE |C1| haben aus einer Reihe von Diffusionsversuchen an organischen Molekülen in organischen Lösungsmitteln eine empirische Gleichung für den Diffusionskoeffizienten aufgestellt:

$$D = 7{,}4.10^{-10}\ \frac{T(xM)^{1/2}}{\eta V^{0,6}} \qquad (24)$$

D Diffusionskoeffizient, cm^2sec^{-1}
T Temperatur, ^oK
M Molekulargewicht des Lösungsmittels, $g.Mol^{-1}$
η Viskosität des Lösungsmittels, Poise
V Mol-Volumen des gelösten Stoffes, cm^3/g-Mol
x Assoziationsparameter, für nicht assoziierte Flüssigkeiten x = 1.

Der Diffusionskoeffizient der positiven Ionen kann nun berechnet werden, wenn man annimmt, daß das Volumen des positiven Ions etwa gleich dem Volumen des neutralen Moleküls ist. In Gl. (24) ist dann für M das Molekulargewicht der Flüssigkeit und für V ihr Molvolumen einzusetzen (Nach CHANG und WILKE ist für V das Molvolumen am Siedepunkt einzusetzen, bei FREEMAN |F3| und in der vorliegenden Arbeit wurde das V bei Zimmertemperatur benutzt). Die nach dieser Methode (Gl. (23b) und Gl. (24)) erhaltenen Werte für die Beweglichkeit der positiven Ionen sind in Tab. 4 unter μ_{th} angegeben.

FREEMAN setzte bei den Versuchen mit den Elektronenfängern das Molvolumen dieser Molekeln ein und erhielt so die Beweglichkeit der negativen Ionen. Für die Ausbeute an freien Ionen ergaben sich annähernd die gleichen G-Werte wie bei den Versuchen mit der reinen Flüssigkeit, wo zur Berechnung der Beweglichkeiten $\mu_+ = \mu_-$ angenommen worden war. Andererseits sieht man jedoch, daß die mit dieser Methode berechneten Beweglichkeiten durchweg höher liegen als die experimentell beobachteten.

In erster Näherung wäre $\mu_+ = \mu_-$ verständlich, wenn man annimmt, daß die positiven Ionen einfach geladene Flüssigkeitsmolekeln sind, während die negativen Ionen Flüssigkeitsmoleküle mit einem überzähligen Elektron darstellen. Die Massen und die Volumina dieser Ionen sind praktisch gleich, so daß auch die Beweglichkeiten etwa gleich sein müßten.

Die Anwendung der Gleichung (24) in Zusammenhang mit (23b) zur Berechnung der Beweglichkeiten der durch Strahlung erzeugten Ionen ist insofern problematisch, als Gl. (24) den Diffusionskoeffizienten für die Diffusion organischer Moleküle in organischen Lösungsmitteln angibt. Es wird nichts darüber ausgesagt, ob die gelösten Moleküle als Ionen in der Flüssigkeit vorliegen. Aus (23b) und (24) ergibt sich die Gültigkeit der Waldenschen Regel $\mu \cdot \eta$ = const. Untersuchungen von GZOWSKI |G11| an Alkanen und JACHYM |J1| an Cyclohexan scheinen jedoch darauf hinzudeuten, daß für die positiven Ionen Abweichungen von der Waldenschen Regel mit $\mu_+ \eta^{\kappa}$ = const auftreten. GZOWSKI gibt $\kappa = 3/2$ für die Alkane und JACHYM $\kappa = 1{,}28$ für Cyclohexan an. Bei den Alkanen (n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Decan) gilt dasselbe κ sowohl für eine Flüssigkeit, wenn die Zähigkeit durch Temperaturvariation verändert wird, als auch für die verschiedenen Alkane bei konstanter Temperatur. Für die negativen Ionen ist bei beiden Autoren die Waldensche Regel erfüllt.JACHYM deutet diesen Effekt damit, daß für die Zähigkeit eine andere Aktivierungsenergie notwendig sei als für die Beweglichkeit der positiven Ionen. Bei den Messungen von GZOWSKI scheint der Unterschied zwischen $\kappa = 1$ und $\kappa = 3/2$ nicht unbedingt statistisch signifikant zu sein. Die hier für n-Hexan und n-Heptan erhaltenen Ergebnisse scheinen ebenfalls die Gültigkeit der Waldenschen Regel für die negativen Ionen zu bestätigen. Für die positiven Ionen ist eine Entscheidung zwischen $\kappa = 1$ und $\kappa = 3/2$ nicht möglich. In Tab. 7 sind die sich aus den hier gemessenen Beweglichkeiten ergebenden Konstanten zusammengefaßt. In Tab. 4 wurden daher die Werte für n-Pentan unter der Annahme extrapoliert, daß für beide Ionensorten die Waldensche Regel erfüllt ist.

Tab. 7: Zur Waldenschen Regel

Flüssigkeit	$\mu_+ \cdot \eta \cdot 10^4$	$\mu_+ \cdot \eta^{3/2} \cdot 10^4$	$\mu_- \cdot \eta \cdot 10^4$	$\mu_- \cdot \eta^{3/2} \cdot 10^4$
n-Hexan	2,77	1,58	2,97	1,69
n-Heptan	2,66	1,70	2,95	1,89

$|\mu \cdot \eta| = cm^2V^{-1}sec^{-1}\ c.P$
$|\mu \cdot \eta^{3/2}| = cm^2V^{-1}sec^{-1}\ c.P^{3/2}$

6.2. Abklingkurven, Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten

In den Abb. 30 bis 37 sind einige typische Oszillogramme wiedergegeben, in denen die zeitliche Änderung des strahleninduzierten Ionisationsstromes nach Unterbrechung der Bestrahlung dargestellt ist. In den Legenden sind folgende Daten angegeben:

bestrahlte Flüssigkeit,
U, Spannung zwischen den Elektroden,
$I_{RÖ}$, der Röntgenröhrenstrom,
i_o, der Ionisationsstrom vor Unterbrechung der Bestrahlung,
t (sec/x), die Kalibrierkonstante der Zeitachse, wobei x den Abstand zweier Rasterstriche auf dem Oszillographenschirm darstellt.

In den Abb. 38 bis 45 sind die Oszillogramme nach Gl. (15) ausgewertet worden, indem der reziproke Ionisationsstrom i^{-1} in Abhängigkeit von der Zeit t nach Unterbrechung der Bestrahlung aufgetragen wurde. Zur Zeit t = 0 (dem Zeitpunkt der Strahlunterbrechung) ist auf der Ordinate i_o^{-1} aufgetragen. Der Anstieg der Geraden tg Φ liefert das Verhältnis α/μ, da nach Gl. (15)

$$tg\,\Phi = \frac{\alpha \cdot l}{\mu\ U\ q} = \frac{(i/e_o)^{-1}}{t} \qquad (25a)$$

oder

$$\alpha/\mu = \frac{U}{1/q}\ tg\ \Phi \qquad (25b)$$

ist. Die so gewonnenen experimentellen Werte für α/μ sind in

Tab. 8 für die verschiedenen Flüssigkeiten zusammengefaßt. μ ist die Summe der Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen: $\mu = \mu_+ + \mu_-$. Die Werte für α sind unter Benutzung der hier gemessenen Beweglichkeiten (s. Tab. 4) ermittelt worden. $(\alpha/\mu)_{th}$ sind die aus einer einfachen Theorie (s.u.) folgenden Werte. Zum Vergleich sind die bisher in der Literatur bekannten Werte aufgeführt.

Tab. 8: Volumenrekombinationskoeffizienten

Stoff	1. $(\alpha/\mu)10^6$ |V·cm|	2. $\alpha \cdot 10^9$ |$cm^3 sec^{-1}$|	3. $(\alpha/\mu)_{th}10^6$ |V·cm|	4. $\alpha_{Lit} \cdot 10^9$ |$cm^3 sec^{-1}$|	Autor
n-Pentan	1,35±0,2	3,2	0,99		
n-Hexan	1,03±0,1	1,8	0,96	1,19	JAFFÉ |J4| (1910)
				1,05	v.d.BIJL |B3| (1912)
				1,69	ALLEN |A8| (1963)
				2,7 (ber.)	FREEMAN |F3| (1963)+)
n-Heptan	1,07±0,1	1,47	0,94		
iso-Octan	1,05±0,1	1,5	0,93		
Cyclohexan	1,06±0,1	1,09	0,89		
Benzol	0,92±0,1	0,96	0,78		
Dekalin	0,97±0,1	0,72	0,85		
Tetrachlorkohlenstoff	0,87±0,1	0,70	0,81	0,37	v.d.BIJL |B3| (1912)

1. In der vorliegenden Arbeit ermittelte experimentelle Werte α/μ
2. Die unter Benutzung der in dieser Arbeit gemessenen Beweglichkeiten bestimmten Volumenrekombinationskoeffizienten α ± 15 %
3. Die aus einer einfachen Theorie folgenden theoretischen Werte $(\alpha/\mu)_{th}$
4. Werte für den Volumenrekombinationeskoeffizienten anderer Autoren α_{Lit}

+)FREEMAN benutzte zur Berechnung Gl. (29), wobei er für D die empirische Formel von CHANG und WILKE (Gl. (24)) einsetzte.

Da die Rekombination der Ionen als ein rein bimolekularer Vorgang angesehen werden kann, der durch die Diffusion der Ionen bestimmt wird, läßt sich zur Berechnung des Rekombinationskoeffizienten eine von SMOLUCHOWSKI |S9| für diffusionskontrollierte Reaktionen abgeleitete Gleichung benutzen.

Nach SMOLUCHOWSKI ergibt sich:

$$\alpha = 4\pi\,(D_+ + D_-)\,(r_+ + r_-)\quad . \tag{26}$$

D_+ Diffusionskoeffizient des positiven bzw. negativen Ions
r_+ Stoßradius des positiven bzw. negativen Ions.

Nimmt man an, daß eine Rekombination der diffundierenden Ionen stattfindet, wenn ihr gegenseitiger Abstand so klein geworden ist, daß die Coulombsche Anziehung der thermischen Energie gleichkommt oder diese überwiegt, so erhält man:

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\varepsilon(r_+ + r_-)} = kT \tag{28}$$

$$(r_+ + r_-) = \frac{e^2}{kT\;4\pi\varepsilon_o\varepsilon}\quad . \tag{28}$$

Setzt man (28) in (26) ein, so erhält man für α:

$$\alpha = \frac{e^2(D_+ + D_-)}{\varepsilon_o\varepsilon\;kT}\quad . \tag{29}$$

Da andererseits nach Gl. (23a) $D = \frac{u\,kT}{ce}$ ist, erhält man aus (29) unter Berücksichtigung von (23) für α/μ:

$$\alpha/\mu = \frac{e}{\varepsilon_o\varepsilon} \tag{30}$$

$\varepsilon_o = 8{,}85\cdot10^{-12}\ F\cdot m^{-1}$
$e = 1{,}6\cdot10^{-19}$ As
ε Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit.

Nach Gl. (30) wurden die Werte $(\alpha/\mu)_{th}$ der Tab. 8 berechnet. Am Vergleich mit den experimentellen Werten erkennt man, daß diese einfache Theorie die experimentellen Ergebnisse recht gut beschreibt.

6.3. Bestimmung der in den Flüssigkeiten absorbierten Strahlungsenergien

Die Bestimmung der in den Flüssigkeiten absorbierten Strahlungsenergien erfolgte mit Hilfe des Eisensulfatdosimeters nach FRICKE. Die mit dieser Methode erhaltenen Dosiswerte gelten im Falle unserer weichen Röntgenstrahlung nur für die spezielle wäßrige Lösung. Bei der Umrechnung der Dosis für die untersuchten Flüssigkeiten ist zu berücksichtigen, daß die weiche 55 kV-Strahlung schon durch dünne Materieschichten relativ stark absorbiert wird. Daraus resultiert: a) ein Dosisleistungsgefälle innerhalb der Flüssigkeit und b) eine Veränderung der spektralen Zusammensetzung der Strahlung. Von SEIDEL |S2| wurden Messungen an der hier benutzten Röntgenanlage durchgeführt, die zeigten, daß das Dosisleistungsspektrum bei einer Röhrenspannung von 50 bis 60 kV ein Maximum bei ca. 10 keV aufweist. Das wurde auch von LOEVINGER und YANIV |L7| an einer Röntgenröhre gleichen Typs gefunden.

Die in einem Medium absorbierte Energie bezogen auf die in Wasser absorbierte ist gegeben durch:

$$D_{Medium} = \frac{(\tau/\rho)_{Medium}}{(\tau/\rho)_{Wasser}} D_{Wasser} \qquad (31)$$

D_{Wasser} Dosis gemessen in Wasser (z.B. mit dem FRICKE-Dosimeter)

τ/ρ Massen-Energieabsorptionskoeffizient für das betreffende Medium.

Da chemische Bindungsenergien in diesem Energiebereich vernachlässigt werden können, ergibt sich der Massen-Energieabsorptionskoeffizient einer Verbindung als Summe der Massen-Energieabsorptionskoeffizienten der atomaren Bestandteile:

$$\frac{\tau}{\rho} = \sum_i P_i \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i \quad . \qquad (32)$$

P_i Gewichtsteile des i-ten Elementes.

Zur Bestimmung der in den verschiedenen Flüssigkeiten absorbierten Energien wurden tabellierte (τ/ρ)-Werte benutzt (ICRU-Recomendations |J7| und VICTOREEN |V1|).

In Tab. 9 sind die für die verschiedenen Flüssigkeiten berechneten τ/ρ-Werte in Abhängigkeit von der Quantenenergie angegeben. Außerdem wurde das Verhältnis $(\tau/\rho)_{Medium}/(\tau/\rho)_{Wasser}$ für verschiedene Quantenenergien berechnet. Da dieses Verhältnis nicht unabhängig von der Energie ist, wurde das Spektrum+) der hier benutzten Röntgenstrahlen in 5 Bereiche zerlegt:

0 bis 15 keV	$g_1 = 0{,}380$
15 bis 25 keV	$g_2 = 0{,}255$
25 bis 35 keV	$g_3 = 0{,}172$
35 bis 45 keV	$g_4 = 0{,}109$
45 bis 60 keV	$g_5 = 0{,}079$

+)Zu diesen Berechnungen wurde das von SEIDEL |S2| für $U = 60\ kV_{ss}$ aufgenommene Dosisleistungsspektrum mit 1 mm Al-Filterung benutzt, das in Abb. 46 wiedergegeben ist.

Den einzelnen Bereichen wurden Gewichte g_1 zugeordnet, die proportional der Fläche unter der Kurve sind. Das Verhältnis der Massen-Energieabsorptionskoeffizienten (Gl. (31)) wurde ermittelt, indem für jeden Energiebereich das Verhältnis $(\tau/\rho)_{Med}/(\tau/\rho)_W$ mit dem Gewicht g_i multipliziert wurde und die Summe dieser Werte als das korrigierte Verhältnis f in Gl. (31) zur Umrechnung der Dosen benutzt wurde.
Die Eisensulfatlösung wurde bei verschiedenen Röhrenstromstärken $I_{Rö}$ (Dosisleistungen) und verschiedenen Zeiten bestrahlt. Es ergab sich, bezogen auf den Röhrenstrom am Ort des bestrahlten Flüssigkeitsvolumens in der Meßzelle, eine Dosisleistung von

$$D_L = 2{,}0_4 \cdot 10^{13} I_{Rö} \; g^{-1} sec^{-1} mA^{-1} \; .$$

Die nach Gl. (31) in den verschiedenen Flüssigkeiten berechneten Dosisleistungen sind ebenfalls in Tab. 9 unter D_L^{Med} aufgeführt. Auf eine Korrektur des Dosisleistungsabfalls in der Flüssigkeit auf Grund des Abstandsgesetztes wurde verzichtet, da die Dicke der Flüssigkeitsschicht (d = 5 mm) klein gegen den Abstand Röhrenfokus-Eintrittsfenster der Meßzelle (A = 150 mm) war.

Tab. 9: Zur Bestimmung der in den verschiedenen Flüssigkeiten absorbierten Strahlungsenergien

Flüssigkeit	Formel	p_i H	C	Cl	Massenenergieabsorptionskoeffizient τ/ρ 10	20	30	40	50	$(\tau/\rho)_{Med}$ 10	20	30	40	50	$(\tau/\rho)_{Wasser}$ 10	20	30	40	50	f	D_L^{Med}/I_{Ra} $eVg^{-1}sec^{-1}mA^{-1}$
							x10³	x10³	x10³												
n-Pentan	C_5H_{12}	12/72	60/72		1,62	0,171	52,4	29,7	23,3	0,33	0,33	0,36	0,46	0,59	0,368	$0,736 \cdot 10^{13}$
n-Hexan	C_6H_{14}	14/86	72/86		1,63	0,171	52,7	29,7	23,3	0,33	0,33	0,36	0,46	0,59	0,368	$0,736 \cdot 10^{13}$
n-Heptan	C_7H_{16}	16/100	84/100		1,63	0,171	52,7	29,7	23,3	0,33	0,33	0,36	0,46	0,59	0,368	$0,736 \cdot 10^{13}$
iso-Octan	C_8H_{18}	18/114	96/114		1,63	0,171	52,7	29,7	23,3	0,33	0,33	0,36	0,46	0,59	0,368	$0,736 \cdot 10^{13}$
Cyclohexan	C_6H_{12}	12/84	72/84		1,67	0,177	53,5	29,9	23,2	0,34	0,34	0,36	0,46	0,59	0,375	$0,75 \cdot 10^{13}$
Benzol	C_6H_6	6/78	72/78		1,78	0,188	55,9	30,4	23,0	0,36	0,36	0,38	0,47	0,58	0,39	$0,78 \cdot 10^{13}$
Dekalin	$C_{10}H_{18}$	18/138	120/138		1,69	0,179	53,9	30,0	23,2	0,34	0,34	0,37	0,46	0,59	0,38	$0,76 \cdot 10^{13}$
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4		12/152	140/152	54,7	7,27	2,42	1,08	0,621	11,2	13,9	16,5	16,7	15,8	13,7	$27,4 \cdot 10^{13}$
Wasser	H_2O				4,89	0,523	0,147	0,0647	0,0394	1	1	1	1	1	1	$2,04 \cdot 10^{13}$

6.4. Leitfähigkeitsmessungen; Bestimmung des G-Wertes für die Erzeugung freier Ionen

Die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeitserhöhung der bestrahlten Flüssigkeiten erfolgte durch Aufnahme von Strom-Spannungskurven bei konstanter Dosisleistung. Dabei wurde die Kammerspannung im Bereich von 0 bis 500 Volt (0 bis 1 kV/cm) variiert. Bei einigen Flüssigkeiten wurden Messungen auch zwischen -1 Volt und +1 Volt durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Strom-Spannungsmessungen sind in den Abb. 47 bis 61 dargestellt. Da nach Gl. (12) die strahleninduzierte Leitfähigkeit der Quadratwurzel aus der Dosisleistung proportional ist, wäre im doppelt logarithmisch geteilten Papier eine Gerade mit der Steigung 1/2 zu erwarten. In Abb. 63 bis 70 sind die Ergebnisse dieser Auswertung wiedergegeben. Die experimentellen Punkte sind die Mittelwerte der für jede Flüssigkeit durchgeführten Versuche. Die eingezeichneten Geraden haben die Steigung 1/2.

Man sieht, daß die experimentellen Ergebnisse gut die theoretische Erwartung erfüllen. Aus dieser Darstellung konnte nun σ^2/D_L entnommen werden (σ ist die spezifische Leitfähigkeitserhöhung, die man aus i/U durch Multiplikation mit der Zellenkonstante $1/q = 3{,}98 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1} erhält). Diese Werte sind für die verschiedenen Flüssigkeiten unter Berücksichtigung der Dosisleistungen (Tab. 9) in Tab. 10 angegeben.

Der Verlauf der Strom-Spannungskurven bei kleinen Spannungen (-1 V bis +1 V) ist dadurch charakterisiert, daß bei der Spannung 0 ein endlicher Ionisationsstrom i_o fließt. Einen derartigen Effekt stellten ALLEN und HUMMEL [A7] auch bei ihren Hexanmessungen fest. Sie vermuteten, daß dieser Strom durch die Bestrahlung der Verbindungskabel bedingt war. Diese Deutung kann jedoch im vorliegenden Fall nicht zutreffen. Einerseits war - wie schon vorher ausgeführt (vgl. 5.3) - eine Bestrahlung der Isolation der Meßzelle stark reduziert, zum anderen war das zum Elektrometer führende Kabel mehrfach mit 0,2 mm starker Bleifolie umwickelt, so daß auch hier der Streustrahlungseffekt wenig Einfluß haben konnte. Der Strom i_o scheint vielmehr mit der Ionisation der Flüssigkeit durch die

Tab. 10: Die spezifische auf die Dosisleistung bezogene Leitfähigkeitserhöhung bei den Flüssigkeiten

Flüssigkeit	$\frac{\sigma^2}{I_{Rö}}$ |$\Omega^{-2}cm^{-2}mA^{-1}$|	$\frac{\sigma^2}{D_L}$ |$\Omega^{-2}cm^{-2}eV^{-1}cm^3sec$|		
		eigene Werte	Literaturwerte	Autor
n-Pentan	$2,42 \cdot 10^{-25}$	$5,26 \cdot 10^{-38}$		
n-Hexan	$1,98 \cdot 10^{-25}$	$4,07 \cdot 10^{-38}$	$(1,75 \ldots 3,75) \cdot 10^{-38}$ $59,7 \cdot 10^{-38}$	ALLEN u. HUMMEL |A7|, |A8| FREEMAN |F3|+)
n-Heptan	$1,57 \cdot 10^{-25}$	$3,12 \cdot 10^{-38}$		
iso-Octan	$2,03 \cdot 10^{-25}$	$3,90 \cdot 10^{-38}$		
Cyclohexan	$0,93 \cdot 10^{-25}$	$1,59 \cdot 10^{-38}$	$(5 \ldots 7,8) \cdot 10^{-38}$	FREEMAN |F3|+)
Benzol	$1,35 \cdot 10^{-25}$	$1,97 \cdot 10^{-38}$		
Dekalin	$0,48 \cdot 10^{-25}$	$0,72 \cdot 10^{-38}$		
Tetrachlorkohlenstoff	$13,5 \cdot 10^{-25}$	$0,31 \cdot 10^{-38}$		

+)In einer neueren Arbeit (FREEMAN |F6|) teilt der Autor mit, daß die in der Arbeit |F3| angegebenen Dosisleistungen um den Faktor 2 zu niedrig bestimmt worden waren. Die Literaturwerte nach |F3| sind dann durch 2 zu dividieren.
Bei der Berechnung von σ^2/D_L ist die Dosisleistung in $eV.cm^{-3}sec^{-1}$ einzusetzen. Dazu sind die Werte der Tab. 9 mit den entsprechenden Dichten zu multiplizieren.

Röntgenstrahlung korreliert zu sein. In Abb. 62 sind für verschiedene Flüssigkeiten die Werte von i_o im doppelt logarithmischen Papier über dem Röntgenröhrenstrom eingetragen. Geraden mit der Steigung 1/2 sind verträglich mit den experimentellen Werten. Interessant ist außerdem, daß bei den Kohlenwasserstoffen ein positiver Ionisationsstrom auftritt, während bei Tetrachlorkohlenstoff ein negativer Strom bei den höheren Dosisleistungen beobachtet wird. Hier tritt keine $i_o \sim D_L^{1/2}$-Abhängigkeit auf.

Bei der Untersuchung der strahleninduzierten Leitfähigkeit in Festkörpern (Kunststoffen u.a.) sind derartige Ionisationsströme als "Röntgenelementströme" bekannt (vgl. WOJTECH |W5|). Die Leitfähigkeiten nach den Strom-Spannungskurven bei kleinen Spannungen und denen bei höheren Spannungen (bis 200 V) stimmen überein. Bei kleinen Dosisleistungen (kleinen Röhrenströmen) und größeren Spannungen treten Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung auf. Unter diesen Verhältnissen tritt der Effekt der Beseitigung von Ionen durch die Elektroden (Reaktion erster Ordnung) in Konkurrenz mit der Volumenrekombination (Reaktion zweiter Ordnung). Bei höheren Dosisleistungen hängt die Leitfähigkeit bis zu ca. 1 kV/cm nicht von der Feldstärke ab. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch von FREEMAN |F1| bei Cyclohexan beobachtet.

Eine Beeinflussung der Meßergebnisse durch die verschiedenen Elektrodenmaterialien kann ausgeschlossen werden. Von mehreren Autoren wurde bisher kein Einfluß des Elektrodenmaterials auf die strahleninduzierte Leitfähigkeitserhöhung gefunden (|F1|, |U1|, |S3|).

Messungen der strahleninduzierten Leitfähigkeit bei den angegebenen Flüssigkeiten mit der Qualität "pro analysi" oder "für chromatographische Zwecke" ergaben Werte, die zwischen 10 und 20 % niedriger lagen als die an den UVASOLEN gemessenen Werte. Das kann auf den Gehalt an ungesättigten Verbindungen in den zuerst genannten Qualitäten zurückgeführt werden.

Zum Vergleich sind in der Tab. 10 - soweit vorhanden - die Angaben anderer Autoren berücksichtigt. Der von uns gefundene Wert für n-Hexan stimmt recht gut mit dem maximalen Wert von

ALLEN und HUMMEL |A7|, |A8| überein. Der Wert von FREEMAN |F3| liegt 15mal höher bzw. nach FREEMAN |F6| 7,5mal höher. Daneben sind in den Arbeiten von FREEMAN keine Angaben enthalten, ob die mit dem Eisensulfatdosimeter bestimmten Dosisleistungen für die betreffenden Flüssigkeiten umgerechnet wurden.

In Tab. 11 sind die ermittelten G-Werte für die Erzeugung freier Ionen bei der Wirkung von 55-kV-Röntgenstrahlung auf dielektrische Flüssigkeiten angegeben. Die Berechnung erfolgte nach Gl. (9) unter Benutzung der Ergebnisse der Beweglichkeitsmessungen (Tab. 4), der Volumenrekombinationskoeffizienten (Tab. 8), der Dosisleistungen (Tab. 9) und der strahleninduzierten Leitfähigkeiten (Tab. 10). Zum Vergleich sind die bisher von anderen Autoren ermittelten G-Werte dargestellt. Die Fehler der Literaturwerte sind - soweit angegeben - mit eingetragen.

6.5. Fehlerkritik, Diskussion der Ergebnisse

Zur Abschätzung des mittleren Fehlers der G-Werte wurden folgende mittlere relative Fehler der in die Berechnung eingehenden Meßergebnisse angenommen:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 0{,}05; \quad \frac{\Delta(\alpha/\mu)}{(\alpha/\mu)} = 0{,}1; \quad \frac{\Delta\mu}{\mu} = 0{,}15; \quad \frac{\Delta D_L}{D_L} = 0{,}1 \ .$$

Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessung wird einerseits durch den Fehler der benutzten Meßinstrumente bedingt (Strommesser $\pm$ 2 % vom Vollausschlag, Spannungsmesser $\pm$ 1 % vom Vollausschlag), zum anderen durch die Schwankungen der strahleninduzierten Leitfähigkeit von einer Meßzellenfüllung zur anderen. Die erhaltenen Meßergebnisse schwanken mit einem mittleren Fehler von ca. 5 %, wovon etwa die Hälfte auf den Fehler der Meßinstrumente zurückgeführt werden könnte. Der Elektrodenabstand ist mit einem maximalen Fehler von 1 % behaftet. Für α/μ und μ sind die mittleren Fehler aus der Streuung der Meßergebnisse abgeschätzt worden, wobei zu berücksichtigen ist, daß $\mu = \mu_+ + \mu_-$ ist und sowohl μ_+ als auch μ_- mit $\pm$ 10 % mittlerem Fehler behaftet sind. In den mittleren Fehler für die Dosisleistung D_L gehen einmal die Schwankungen der Meßergebnisse der FRICKE-Dosimetrie, zum anderen die Unsicherheit des

Tab. 11: Die für die verschiedenen untersuchten Flüssigkeiten ermittelten G-Werte für die Erzeugung freier Ionen

Flüssigkeit	G(freie Ionen) eigene Werte	Literaturwerte		
n-Pentan	$0{,}11_5 \pm 25\ \%\ (0{,}08_5{}^{+}) \pm 25\ \%$			
n-Hexan	$0{,}09 \pm 25\ \%$	$0{,}09 \pm 50\ \%$	1,5 MeV-Rö-Str.	ALLEN u. HUMMEL |A7|
		0,09	Rö-Str.	ADAMCZEWSKI und JANUSZITIS |A4|
		0,07	Tritium-ß-Str.	GZOWSKI und CHYBICKI |G12|
		$0{,}2 \pm 50\ \%$	Co^{60}-γ-Str.	FREEMAN |F3|
		$0{,}1 \pm 50\ \%$	Co^{60}-γ-Str.	FREEMAN u. FAYADH |F6|
n-Heptan	$0{,}09_5 \pm 25\ \%$			
iso-Octan	$0{,}11 \pm 25\ \%$			
Cyclohexan	$0{,}06 \pm 25\ \%$	$0{,}2 \pm 50\ \%$	Co^{60}-γ-Str.	FREEMAN |F3|
		$0{,}1 \pm 50\ \%$	Co^{60}-γ-Str.	FREEMAN u. FAYADH |F6|
		0,08	Co^{60}-γ-Str.	WILLIAMS |W3|$^{++}$
Benzol	$0{,}07 \pm 25\ \%$			
Dekalin	$0{,}04 \pm 25\ \%$			
Tetrachlor-kohlenstoff	$0{,}01 \pm 25\ \%$			

$^{+}$) Dieser Wert gilt unter Benutzung des theoretischen Wertes von (α/μ) nach Tab. 8

$^{++}$)Keine Leitfähigkeitsmessungen, Radiolyse mit Protonenfängern.

G-Wertes (vgl. Tab. 1) und die Approximation bei der Berücksichtigung der spektralen Verteilung der Röntgenstrahlen ein. Voraussetzung ist, daß die spektrale Verteilung der Röntgenstrahlung bei der Absorption in der Flüssigkeit nicht wesentlich verändert wird. Für die Kohlenwasserstoffe ist diese Annahme plausibel, während Tetrachlorkohlenstoff wegen der starken Absorption doch zu einer größeren Veränderung des Spektrums Anlaß geben könnte. Für CCl_4 kann daher der Fehler in der berechneten Dosisleistung höher liegen.

Auf Grund des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ergibt sich für die G-Werte ein mittlerer relativer Fehler (Standardabweichung) der Einzelmessung von

$$m = 23\ \%$$ oder aufgerundet $$m = 25\ \%.$$

Der mittlere Fehler des Mittelwertes müßte noch die Zahl der Messungen bei jeder Flüssigkeit berücksichtigen. Da es sich hier nur um eine vorsichtige Abschätzung handelt, soll der ermittelte Fehler ($m = 25\ \%$) zur Charakterisierung der Genauigkeit der bestimmten G-Werte im Sinne eines mittleren Fehlers des Mittelwertes dienen. Bei den in der Literatur angegebenen Fehlern handelt es sich um wahrscheinliche Fehler (50 % der Einzelergebnisse lagen innerhalb des Fehlerintervalles). Die Genauigkeit der hier durchgeführten G-Wertbestimmung ist also mindestens doppelt so hoch wie die bei den bisher in der Literatur beschriebenen Untersuchungen.

Der Vergleich der bisher von anderen Autoren ermittelten G-Werte mit den hier gemessenen ergibt im Falle des n-Hexan gute Übereinstimmung. Daher scheinen auch die G-Werte für n-Pentan und n-Heptan recht zuverlässig zu sein, wobei für n-Pentan der mit dem theoretischen (α/μ)-Verhältnis berechnete größere Signifikanz besitzt. Da sich die n-Alkane von Verbindung zu Verbindung nur durch eine CH_2-Gruppe unterscheiden, ist das Ergebnis, daß für die Erzeugung eines freien Ionenpaares stets die gleiche Energie notwendig ist, recht plausibel. Der Wert für iso-Octan (einem verzweigten Kohlenwasserstoff) liegt etwas höher. Hier könnte die sterische Konfiguration des Moleküls eine Rolle spielen (s.u.). Die Werte für Cyclohexan und Benzol sind etwa gleich. Die Übereinstimmung unseres G-Wertes für Cyclohexan mit dem Wert von WILLIAMS [W3] ist recht

gut, während der Wert von FREEMAN |F6| etwas höher liegt. Allerdings ist der Unterschied statistisch nicht signifikant. Bemerkenswert ist der kleine G-Wert bei Tetrachlorkohlenstoff, der durch die große Elektronenaffinität des Chlors bedingt sein könnte.

Mit Hilfe der G-Werte von Tab. 11 kann die stationäre Ladungsträgerkonzentration n (Ionenpaare pro cm^3) während der Bestrahlung nach Gl. (6) berechnet werden. Die mittlere Lebzeit θ der Ladungsträger ergibt sich aus dem Volumenrekombinationskoeffizienten α und der stationären Ladungsträgerkonzentration n zu

$$\theta = \frac{1}{\alpha\, n} \,. \qquad (33)$$

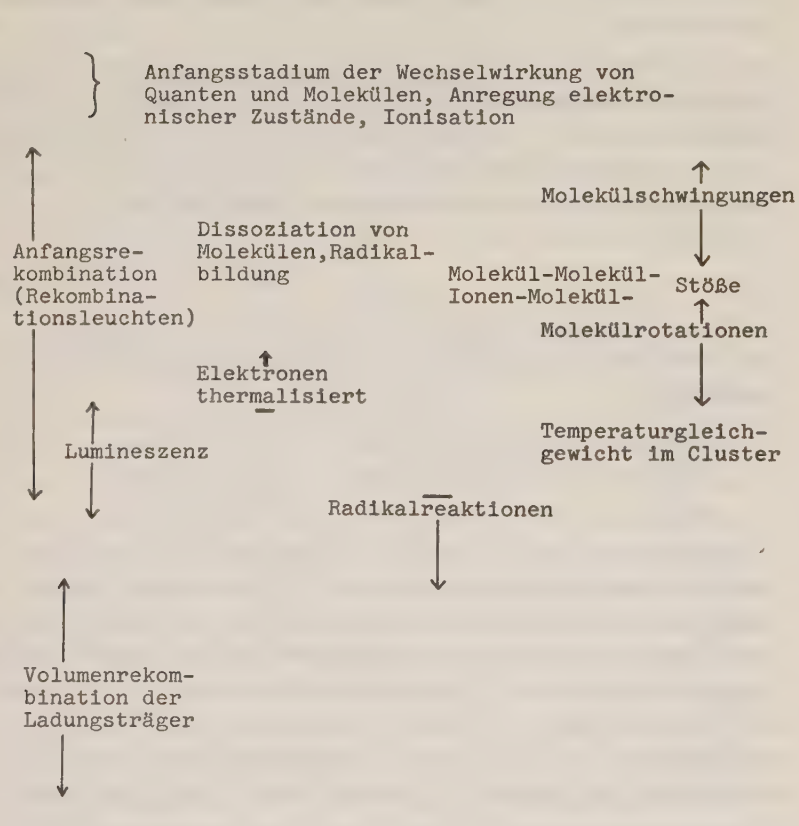
Bei einer Dosisleistung von 10^{13} $eV \cdot cm^{-3} sec^{-1}$ ergeben sich z.B. für n-Hexan, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff folgende Werte:

n-Hexan	$n = 2{,}2 \cdot 10^9$ cm^{-3}	$\theta = 0{,}25$ sec
Cyclohexan	$n = 2{,}3 \cdot 10^9$ cm^{-3}	$\theta = 0{,}39$ sec
CCl_4	$n = 1{,}2 \cdot 10^9$ cm^{-3}	$\theta = 1{,}2$ sec.

Die Stoßfrequenz für wirksame Ladungsträgerstöße (θ^{-1}) ist bei der angenommenen Dosisleistung ca. 10^{12}mal kleiner als die Frequenz von Ionen-Molekülstößen, die sich aus hv = kT zu $5 \cdot 10^{12}$ bei Zimmertemperatur abschätzen läßt. Aus der Ladungsträgerkonzentration n folgt, daß 1 Ladungsträgerpaar auf ca. 10^{12} neutrale Moleküle kommt. Aus diesen Abschätzungen ist verständlich, daß schon Spuren reaktionsfähiger Verunreinigungen die Strahlenwirkung entscheidend beeinflussen können.

Theoretische Vorstellungen über die Primärstadien der Strahlenwirkung bei Flüssigkeiten sind durch das Fehlen experimenteller Daten erschwert. Aus der Übertragung von Ergebnissen bei Gasen und Abschätzungen kann man folgendes Bild über den zeitlichen Verlauf der Strahlenwirkung bei dielektrischen Flüssigkeiten erhalten:

Schematisierter zeitlicher Verlauf der Röntgenstrahlenwirkung auf dielektrische Flüssigkeiten (zusammengestellt nach MAGEE |M5|, HART und PLATZMANN |H2a|)



P_t: der negative dekadische Logarithmus der Zeit t vom primären Absorptionsakt an gemessen

Eine Abschätzung für die Verweilszeit eines Quants oder geladenen Teilchens in der Nähe eines Moleküls (ein Maß für die Zeit der primären Wechselwirkung) ergibt sich aus dem Moleküldurchmesser und der Geschwindigkeit des Quants oder Teilchens: $v \approx c = 3 \cdot 10^{8}$ m/sec, $d \approx 3 \cdot 10^{-10}$ m, $t \approx 10^{-18}$ sec. Aus der Unschärferelation folgt die Zeit, nach der eine physikalische

Veränderung nach Absorption von 50 eV an einem System beobachtet werden kann: $\Delta E \Delta t \approx h/2\pi$, $\Delta t \approx 10^{-17}$ sec.

Zur Untersuchung des Schicksals der durch die Strahlung erzeugten Ladungsträger in der Flüssigkeit kann nach WILLIAMS |W3| die Nernst-Einstein-Beziehung dienen, die für den hier untersuchten speziellen Fall lautet:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = - \frac{D}{kT} \cdot \frac{\partial E(r)}{\partial r} \qquad (34)$$

$\frac{\partial r}{\partial t}$ ist die relative Geschwindigkeit der Ladungen zueinander beim Separationsabstand r

$- \frac{\partial E(r)}{\partial r}$ ist die Coulombsche Anziehungskraft $= - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o r^2}$

e Elementarladung

ε Dielektrizitätskonstante, $\varepsilon_o = 8{,}8 \cdot 10^{-12}$ F/m

D Summe der Diffusionskoeffizienten des positiven und negativen Ladungsträgers

k Boltzmannkonstante

T absolute Temperatur

Die Integration von Gl. (34) liefert die Rekombinationszeit t_{rek} für einen anfänglichen Separationsabstand r:

$$t_{rek} = - \frac{kT}{D} \frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_o}{e^2} \int_r^o r^2 dr = \frac{kT}{D} \cdot \frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_o}{e^2} \frac{r^3}{3} \qquad (35)$$

Für den Fall, daß Coulombsche und thermische Energie einander gleich sind, ergibt sich bei Cyclohexan ($\varepsilon = 2$, $D = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 sec^{-1}$) ein $r_c = 280$ Å und eine Rekombinationszeit von 10^{-7} sec. Aus den Ergebnissen der Radiolyse von Cyclohexan mit einem Protonenfänger (ND_3, Ammoniak - d_3) schloß WILLIAMS, daß der mittlere Abstand der Elektronen vom entsprechenden positiven Ion 60 Å beträgt. Für 60 Å beträgt die Rekombinationszeit 10^{-9} sec, $t_{rek} \sim r^3$.

Eine theoretische Abschätzung für den G(freie Ionen)-Wert bei Cyclohexan wurde von FREEMAN und FAYADH |F6| versucht. Sie benutzten ein von LEA |L3| angegebenes Sekundärelektronenspektrum und rechneten es unter Benutzung der Bethe-Gleichung in ein Reichweitenspektrum um. Die so erhaltene Verteilung f(r)

wurde mit einer mittleren Entrinnungswahrscheinlichkeit w(r) multipliziert und das Verhältnis F gebildet

$$F = \frac{G(\text{freie Ionen})}{G(\text{totale Ionisation})} = \frac{\int f(r)\, w(r) dr}{\int f(r) dr} \qquad (36)$$

G(totale Ionisation) der G-Wert für die primär von der Strahlung erzeugten Ionen
G(freie Ionen) der G-Wert für die freien Ionen.

FREEMAN und FAYADH führten die Integration numerisch durch Bilden einer Riemannschen Summe aus und erhielten unter Annahme von G(totale Ionisation) = 3 einen Wert G(freie Ionen) = 0,08 für Cyclohexan. Für w(r) benutzten sie die von ONSAGER |02| angegebene Entrinnungswahrscheinlichkeit

$$w(r) = e^{-r_c/r} \qquad (37)$$

r_c der sich aus der Bedingung thermische Energie = Coulombsche Anziehung ergebende Abstand

[w(r) ist der Boltzmannfaktor, $w(r) = e^{-\frac{E_{el}}{E_{therm}}}$

$E_{el} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}$; $E_{therm} = kT = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_c}$]

Da die Coulombsche Anziehung durch die Dielektrizitätskonstante des Mediums beeinflußt wird (und damit r_c, $r_c \sim \frac{1}{\varepsilon}$), ist zu vermuten, daß die Ausbeute an freien Ionen mit steigender Dielektrizitätskonstanten wächst. Für Wasser ergibt sich z.B. ein $r_c = 7$ Å. Die Entrinnungswahrscheinlichkeit w(r) ist entsprechend größer.

Tab. 12 gibt einen Überblick über bisher mit verschiedenen Methoden erhaltene G(freie Ionen = freie Elektronen)-Werte.

Einzuwenden gegen die Methode von FREEMAN und FAYADH ist, daß sie nur das Sekundärelektronenspektrum für eine Primärenergie verwenden. Für jedes Sekundärelektron wäre wieder ein Tertiärelektronenspektrum anzusetzen usw.

Ein anderer Weg zur theoretischen Abschätzung des G-Wertes für die Erzeugung freier Ionen ergibt sich, wenn man annimmt, daß die durch die Strahlung erzeugten Ionen eine GAUSS-Verteilung

Tab. 12: G(freie Ionen) als Funktion von ε

Flüssigkeit	ε	G	Methode	Autor
Alkane	~ 1,9	~ 0,1	L.-M.	vgl. Tab. 11
aromatische Kohlenwasserstoffe	~ 2	~ 0,08	L.-M.	
p-Dioxan	2,2	0,05	L.-M.	|F6|
n-Butyläther	3,1	0,11	L.-M.	|F6|
Äthyläther	4,3	0,19	L.-M.	|F6|
n-Butylbromid	6,9	0,27	L.-M.	|F6|
n-Butylchlorid	7,2	0,39	L.-M.	|F6|
iso-Propanol	19	1,0	Sp.	|S13|
n-Propanol	21	1,0	Sp.	|S13|
Äthanol	24	1,0	Sp.	|T1a|
Äthanol	24	0,9...1,0	Ch.-K.	|A10|, |M4|
Methanol	33	1,5	Ch.-K.	|B9|
Methanol	33	1,1	Sp.	|S13|
Äthylenglycol	39	1,2	Sp.	|S13|
Wasser	79	2,8	Ch.-K.	|A11|
Wasser	79	2,7	Sp.	|A12|
Wasser	79	2,3	Ch.-K.	|H6|

ε: Dielektrizitätskonstante bei Zimmertemperatur

Methode:

L.-M. = Leitfähigkeitsmessungen

Sp. = spektroskopische Methode (vgl. Kap. 1)

Ch.-K. = chemische Kinetik (aus der Konzentrationsabhängigkeit der Umwandlung gelöster Stoffe durch die Radiolyseprodukte des Lösungsmittels wird auf den G-Wert geschlossen)

der Abstände vom positiven Ion aufweisen. Es ergibt sich dann

$$F = \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{r^2}{a^2}} \cdot e^{-\frac{r_c}{r}} dr}{\int_0^\infty e^{-\frac{r^2}{a^2}} dr} \qquad (38)$$

Nach JAFFÉ [J5] gilt für die Anfangsverteilung der Ionen eine GAUSS-Verteilung der Form

$$e^{-r^2/b^2} \qquad (39a)$$

mit $b = \bar{r}\sqrt{4/\pi}$. Die übliche Normalverteilung lautet:

$$e^{-r^2/2\bar{r}^2} \qquad (39b)$$

$\bar{r}$ mittlerer Abstand der Ionen.

Unter Verwendung des mittleren Ionenabstandes von 60 Å bei Cyclohexan ergab sich bei numerischer Integration (in Form einer Riemannschen Summe)

$F = 0{,}01$ für die JAFFÉsche Normalverteilung Gl. (39a)
$F = 0{,}019_5$ für die Normalverteilung nach Gl. (39b).

Nimmt man einen G-Wert von G = 3 für die Erzeugung von Ionen in Flüssigkeiten an, so ergibt sich bei Cyclohexan ein G(freie Ionen) von G = 0,03 mit F = 0,01 oder G = 0,06 mit $F \simeq 0{,}02$ ein Wert, der dem von uns gemessenen (Tab. 11) nahekommt. Für die anderen Flüssigkeiten konnten derartige Rechnungen nicht durchgeführt werden, da der mittlere Abstand nicht bekannt war.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurden die Moleküle als punktförmig angenommen. Bei genauer Behandlung des Problems der Anfangsrekombination muß jedoch die Molekülform berücksichtigt werden. Der Schwerpunkt des positiven Ions wird zwar als ruhend angenommen für den in Betracht kommenden Zeitbereich, jedoch sind Rotationen um den Schwerpunkt möglich. Sie können zu einer Verringerung des Abstandes zwischen den Ladungen führen. Die Rotationsspektren organischer Moleküle liegen im fernen Ultrarot zwischen 10 und 100 µm, das entspricht Schwingungszeiten von 10^{-13} bis 10^{-12} sec. n-Alkane als praktisch fadenförmige Moleküle können nur um ihre Längsachse rotieren. Beim iso-Octan könnte selbst dieser Freiheitsgrad durch die Seitenketten behindert sein. Bei Cyclohexan, Benzol und Dekalin sind Rotationen um eine Achse senkrecht zur Ringebene möglich. Der Ringdurchmesser von Cyclohexan beträgt $d \approx 5$ Å. Nimmt man an, daß für zwei Ladungsträger mit dem mittleren Abstand $\bar{r} = 60$ Å

durch Rotation eine Verringerung des Abstandes um 5 Å erreicht wird, so sinkt die Entrinnungswahrscheinlichkeit w(r) von $w(60\ Å) = e^{-280/60} = 0{,}0091$ auf $w(55\ Å) = e^{-280/55} = 0{,}0061$. Da $t_{rek} \sim r^3$, kann man abschätzen, daß für Abstände $r > 6$ Å der Einfluß der Rotation auf die Anfangsrekombination (und damit auf G(freie Ionen) eine wesentlich Rolle spielt.

Die Molekülgröße des Dekalins entspricht der von zwei aneinandergefügten Cyclohexanringen. Die durch Rotation bewirkte Verkürzung des Separationsabstandes der Ladungen ist entsprechend größer, so daß der gegenüber Cyclohexan gemessene kleinere G-Wert verständlich ist.

Die Natur der durch die Strahlung erzeugten Ladungsträger ist unbekannt. Für die positiven Ladungsträger kann man annehmen, daß sie entweder aus Flüssigkeitsmolekülen bestehen, die ein Elektron verloren haben oder aus Flüssigkeitsmolekülen mit einem zusätzlichen Proton (WILLIAMS |W3|). Die Natur der negativen Ladungsträger scheint komplexer zu sein. Solange das bei der Ionisation erzeugte Elektron eine Energie größer als die thermische Energie der Flüssigkeitsmoleküle hat, bewegt es sich frei durch die Flüssigkeit und gibt seine Energie durch Anregungen, Ionisationen und Stöße ab. Ist das Elektron auf thermische Energien abgebremst, so kann es entweder von einem Molekül oder Ion eingefangen werden oder auf Grund seines elektrostatischen Feldes durch Polarisation der umgebenden Flüssigkeitsmolekeln in einem Hohlraum gefangen werden. Die Flüssigkeitsmolekeln bilden dann eine Art Solvathülle. Die effektive Masse dieses Ladungskomplexes entspricht der Masse eines Moleküls, was aus den gemessenen Beweglichkeiten für die positiven und negativen Ladungsträger folgt. FREEMAN und FAYADH |F6| weisen darauf hin, daß aus dem Hohlraummodell ein optisches Absorptionsspektrum im ultraroten Spektralbereich bei 14 900 Å resultieren müßte.

7. Zusammenfassung

1. Strahleninduzierte Leitfähigkeitsveränderungen bei Flüssigkeiten sind bisher relativ wenig untersucht worden. Neben der Bestimmung des G-Wertes für die primär erzeugten Ionen steht die Untersuchung der freien Ionen, die der Anfangsrekombination entrinnen, im Vordergrund des Interesses. Zur experimentellen Ermittlung des Wertes G(freie Ionen) sind vier unabhängige Messungen erforderlich:

a) Messung der strahleninduzierten Leitfähigkeitserhöhung σ

b) Beweglichkeitsmessungen an den durch die Strahlung erzeugten Ladungsträger $\mu = \mu_+ + \mu_-$

c) Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten α

d) Messung der absorbierten Dosisleistung D_L.

Die Methode der unabhängigen Messung aller vier Größen wurde bisher nur von ALLEN und HUMMEL |A7| bei n-Hexan angewendet.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse derartiger Messungen bei anderen Flüssigkeiten beschrieben.

2. Es wurden die strahleninduzierten Leitfähigkeitseffekte bei folgenden Flüssigkeiten untersucht:

n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan,
iso-Octan,
Cyclohexan, Benzol, Dekalin,
Tetrachlorkohlenstoff.

Die Messungen wurden an hochgereinigten Flüssigkeiten durchgeführt, wie sie für spektroskopische Zwecke Verwendung finden.

3. Als Strahlenquelle diente eine kommerzielle 60 kV-Röntgenanlage mit einer Berylliumfenster-Röhre (Machlett OEG 60). Alle Messungen erfolgten bei 55 kV. Die Verwendung der weichen 55 kV-Strahlung erforderte die Modifikation der von ALLEN und HUMMEL angewandten Methoden zur Messung der einzelnen Größen.

4. Die Messung der strahleninduzierten Leitfähigkeitserhöhung erfolgte in einer Meßzelle, die die Form eines Schutzringkondensators hatte. Bei einem festen Röntgenröhrenstrom (fester Dosisleistung) wurde die Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Spannung an der Meßzelle aufgenommen. Im Bereich niedriger Spannungen ergaben sich Geraden, aus deren Anstieg die strahleninduzierte Leitfähigkeitserhöhung bestimmt wurde.

5. Die Messung der Beweglichkeiten μ_+, μ_- der durch die Strahlung erzeugten Ladungsträger erfolgte nach einer neuen Methode, durch die erreich wird, daß das gesamte Meßvolumen fast nur von einer Ionensorte erfüllt ist. Nach Unterbrechung der Bestrahlung wandern diese Ionen zur entsprechenden Elektrode und führen zu einem linearen Abfall des Ionisationsstromes, woraus die Beweglichkeit ermittelt werden kann.

6. Zur Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten wurde die zeitliche Veränderung des Ionisationsstromes nach der Unterbrechung der Röntgenstrahlung beobachtet. Die erhaltenen Werte (α/μ) stimmen gut mit den aus einer einfachen Theorie folgenden überein.

7. Die Bestimmung der absorbierten Dosisleistung erfolgte mit dem Eisen-II-Sulfatdosimeter nach FRICKE. Die Dosisleistungen D_L in den verschiedenen Flüssigkeiten wurden unter Berücksichtigung der spektralen Verteilung der Röntgenstrahlung und Benutzung tabellierter Werte der Massen-Energie-Absorptionskoeffizienten berechnet.

8. Die erhaltenen G(freie Ionen)-Werte stimmen für n-Hexan und Cyclohexan gut mit den Literaturwerten überein. Für Cyclohexan konnte auf Grund einfacher theoretischer Überlegungen der G-Wert berechnet werden. Dabei wurde als Anfangsverteilung der Separationsabstände von positiven Ionen und Elektronen eine Gaußverteilung angenommen. Es ergab sich ein Wert, der dem gemessenen nahekommt.

8. Literatur

|A1|	ADAMCZEWSKI, J.	Acta phys. polon. 3 (1934) 225
|A2|	ADAMCZEWSKI, J.	Ann. Physik Lpz. 8 (1937) 309
|A3|	ADAMCZEWSKI, J.	in: Selected Topics in Radiation Dosimetry IAEA Wien 1961
|A4|	ADAMCZEWSKI, J. JANUSZITIS	Conf. Electronic Processes in Dielectric Liquids, Durham, Apr. 1963 cit. bei ALLEN u. HUMMEL |A7|
|A5|	AHRENS, R.W. SURYANARAYANA, B. WILLARD, J.E.	J. Phys. Chem. 68 (1964) 2947
|A6|	ALLEN, A.O.	The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions D. van Nostrand Comp. 1961
|A7|	ALLEN, A.O. HUMMEL, A.	Disc. Farad. Soc. 36 (1963) 95
|A8|	ALLEN, A.O. HUMMEL, A.	Disc. Farad. Soc. 36 (1963) 253
|A9|	ALLEN, A.O.	Radiation Res. Suppl. 4 (1964) 54
|A10|	ADAMS, G.E. SEDGWICK, R.D.	Trans. Farad. Soc. 60 (1964) 865
|A11|	ALLAN, J.T. BECK, C.M.	J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1483
|A12|	ASMUS, K.D. HENGLEIN, A.	Ber. Bunsen Ges. Physik. Chemie 68 (1964) 348
|B1|	BAGGE, E. JANSSEN, U.	Atomkernenergie (1965) 197
|B2|	BIALOBRZEWSKI, M.C.	J. Phys. Radium 7 (1936) Ser. VII, 329
|B3|	BIJL, H.J. v.d.	Ann. Physik 39 (1912) 170
|B4|	BLANC, D. MATHIEU, J. BOYER, J.	in: Nuclear Electronics I, IAEA Wien 1962
|B5|	BLANC, D. MATHIEU, J. VERMANDE, P.	J. Physique 24 (1963) Suppl. 3, 31 A
|B6|	BLANC, D. MATHIEU, J. VERMANDE, P.	Nucl. Instrum. Meth. 21 (1963) 349

[B7]	BLANC, D. MATHIEU, J. TORRES, L.	Nucl. Instrum. Meth. 27 (1964) 353
[B8]	BOAG, J.W. ADAMS, G.E. HART, E.J.	in: Physical Processes in Radiation Biology, Academic Press 1964
[B9]	BAXENDALE, J.H. MELLOWS, F.W.	J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 4720
[C1]	CHANG, P. WILKE, C.R.	J. Phys. Chem. 59 (1955) 592
[C2]	CHONG INUISHI	Techn. Rep. Osaka Univ. 10 (1960) 545 cit. bei ALLEN und HUMMEL [A7]
[C3]	COTTIN, M. LEFORT, M.	J. Chim. Phys. 53 (1956) 267
[C4]	CURIE, P.	Compt. Rend. 134 (1902) 420
[D1]	DESSAUER, F.	Z. Physik 12 (1922) 38
[D2]	DEWHURST, H.A.	J. Phys. Chem. 61 (1957) 1466
[E1]	EBERT, H.G.	Z. Physik 181 (1964) 181
[E2]	EBERT, H.G. BOOZ, J. KOEPP, R.	Z. physik. Chemie NF 43 (1964) 304
[F1]	FREEMAN, G.R.	Disc. Farad. Soc. 36 (1963) 250
[F2]	FREEMAN, G.R.	J. Chem. Phys. 38 (1963) 1022
[F3]	FREEMAN, G.R.	J. Chem. Phys. 39 (1963) 988
[F4]	FREEMAN, G.R.	J. Chem. Phys. 39 (1963) 1580
[F5]	FREEMAN, G.R.	J. Chem. Phys. 40 (1964) 907
[F6]	FREEMAN, G.R. FAYADH, J.M.	J. Chem. Phys. 43 (1965) 86
[F7]	FRICKE, H. MORSE, S.	Am. J. Roentgenol. Radium Therapy 18 (1927) 430
[G1]	GÄUMANN, T.	Chimia 18 (1964) 345
[G2]	GAVIS, J.	J. Chem. Phys. 41 (1964) 3787
[G3]	GERRITSEN, A.N.	Physica 10 (1943) 49
[G4]	GERRITSEN, A.N.	Physica 14 (1948) 381
[G5]	GERRITSEN, A.N.	Physica 14 (1948) 407

|G6|	GEVANTMAN, L.H. PESTANER, J.F.	J. Chem. Phys. 31 (1959) 1140
|G7|	GHORMLEY, J.A.	Radiation Res. 5 (1956) 247
|G8|	GORDON, S. HART, E.J. MATHESON, M.S. RABANI, J. THOMAS, J.K.	Disc. Farad. Soc. 36 (1963) 193
|G9|	GZOWSKI, O. TERLECKI, J.	Acta phys. polon. 18 (1959) 191
|G10|	GZOWSKI, O.	Z. Physik. Chem. 221 (1962) 288
|G11|	GZOWSKI, O.	Nature 194 (1962) 173
|G12|	GZOWSKI, O. CHYBICKI	Conf. Electronic Processes in Dielectrics Liquids, Durham, Apr. 1963 cit. bei ALLEN und HUMMEL |A7|
|H1|	HART, E.J. BOAG, J.W.	J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 4090
|H2|	HART, E.J.	Radiation Res. Suppl. 4 (1964) 74
|H2a|	HART, E.J. PLATZMAN, R.	Radiation Chemistry, in: Mechanism in Radiobiology I, Academic Press 1961
|H3|	HAYBITTLE, J.L. SAUNDERS, R.D. SWALLOW, A.J.	J. Chem. Phys. 25 (1956) 1213
|H4|	HLAVATY, V. ZAK, M. JIROUNEK, P.	Nature 206 (1965) 1058
|H5|		Handbook of Chemistry and Physics 41. Auflage, Chemical Rubber Publ. Comp., Cleveland/Ohio 1959
|H6|	HAYON, E.	Nature 196 (1962) 533
|J1|	JACHYM, B.	Acta phys. polon. 24 (1963) 243
|J2|	JAFFÉ, G.	Ann. Physik 25 (1908) 257
|J3|	JAFFÉ, G.	Ann. Physik 28 (1909) 326
|J4|	JAFFÉ, G.	Ann. Physik 32 (1910) 148
|J5|	JAFFÉ, G.	Ann. Physik 42 (1913) 303
|J6|	JANSSEN, O. HENGLEIN, A. PERNER, D.	Z. Naturforschung 19b (1964) 1005

|J7|		Physical Aspects of Irradiation, Recomendations of the ICRU, Report 10b, 1962, NBS Handbook 85
|K1|	KAHAN, E. MORANT, M.J.	Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965) 943
|K2|	KEENE, J.P.	Nature 197 (1963) 47
|K3|	KEENE, J.R.	Radiation Res. 22 (1964) 1
|K4|	KRAMERS, H.A.	Physica 18 (1952) 665
|L1|	LANDOLT-BÖRNSTEIN	Zahlenwerte und Funktionen Bd. II, 7. Teil, Springer-Verlag 1960
|L2|	LANGEVIN, P.	Ann. de chim. et phys. 28 (1903) 289
|L3|	LEA, D.E.	Action of Radiation on Living Cells Cambridge 1946 Neueste Auflage 1956
|L4|	LeBLANC, O.H.	J. Chem. Phys. 30 (1959) 1443
|L5|	LENKEIT, S. EBERT, H.G.	Naturwiss. 51 (1964) 237
|L6|	LIESEM, H. POHLIT, W.	Z. physik. Chem. NF. 35 (1962) 22
|L7|	LOEVINGER, R. YANIV, S.S.	Physics in Medicine and Biology 10 (1965) 213
|L8|	LOTZ, A.P. SCHMIDT, K.	Biophysik 1 (1963) 96
|L9|	LOTZ, A.P. SCHMIDT, K.	Nature 201 (1964) 493
|L10|	LUCHOWIZKIJ, W.I. u.a.	Zurnal fiz. chimii (UdSSR) 34 (1965) 984
|M1|	MOHLER, H. TAYLOR, L.S.	J. Res. Nat. Bur. Stand. 13 (1934) 659
|M2|	MORANT, M.J.	Nature 187 (1960) 48
|M3|	MÜLLER, A.	Abhandl. Akad. Wiss. Lit., Math.-Nat. Kl., Mainz 1964
|M4|	MYRON, J.J.J. FREEMAN, G.R.	Canad. J. Chem. 43 (1965) 381
|M5|	MAGEE, J.L.	Disc. Farad. Soc. 36 (1963) 232
|N1|	NAKKEN, K.F.	in: Current Topics in Radiation Research, North Holland Publ. Comp. 1965

|O1|	OKADA	Radiation Res. Suppl. 4 (1964) 213
|O2|	ONSAGER, L.	Phys. Rev. 54 (1938) 554
|P1|	PAO, C.S.	Phys. Rev. 64 (1943) 60
|P2|	PLATZMAN, R.L.	Radiation Res. 2 (1955) 1
|P2|	PYONG-UN-CHONG	J. phys. Soc. Japan 15 (1960) 1137
|R1|	RAJEWSKI, B.	Strahlentherapie 33 (1929) 362
|R2|	RICHARDS, E.W.T.	Proc. Phys. Soc. Lond. 66A (1953) 631
|S1|	SCHOFFA, G.	Elektronenspinresonanz in der Biologie, Braun, Karlsruhe 1964
|S2|	SEIDEL, H.W.	Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1962
|S3|	SCHMIDT, K.	Dissertation, Frankfurt-Main, 1960
|S4|	SCHMIDT, K.	Nature 187 (1960) 931
|S5|	SCHMIDT, K.	Z. Naturforschung 16b (1961) 206
|S6|	SCHMIDT, W.F.	Atompraxis 10 (1964) 157
|S7|	SIX, E.	Dissertation, Frankfurt-Main, 1954
|S8|	SIX, E.	Z. Naturforschung 9b (1954) 265
|S9|	SMOLUCHOWSKI, M.v.	Z. physik. Chemie 42B (1918) 129
|S10|	SOMMERMEYER, K.	in: Strahlenbiologie, Strahlentherapie, Nuklearmedizin und Krebsforschung, Ergebnisse 1952 - 1958, Thieme-Verlag, Stuttgart 1959
|S11|	SPINKS, J.W.T. WOODS, R.J.	An Introduction to Radiation Chemistry, Joh. Wiley & Sons, 1964
|S12|	SWAN, D.W.	Nature 190 (1961) 904
|S13|	SAUER, M.C. ARAI, S. DORFMAN, L.M.	J. Chem. Phys. 42 (1965) 708
|T1|	TAUB, I.A. SAUER, M.C. DORFMAN, L.M.	Disc. Farad. Soc. 36 (1963) 206
|T1a|	TAUB, J.A. HARTER, D.A. SAUER, M.C. DORFMAN, L.M.	J. Chem. Phys. 41 (1964) 979

|T2|	TAYLOR, L.S.	J. Res. Nat. Bur. Stand. 17 (1936) 557
|T3|	TERLECKI, J.	Nature 194 (1962) 172
|T4|	THOMSON, J.J.	Nature 55 (1897) 606
|T5|	TIMOFEEFF-RESSOVSKY, N.W. ZIMMER, K.G.	Biophysik I. Das Trefferprinzip in der Biologie, Leipzig 1947
|U1|	ULLMAIER, H.	Z. Physik 178 (1964) 44
|V1|	VICTOREEN, J.A.	J. Appl. Physics 20 (1949) 1141
|W1|	WEISS, J.J.	in: Physical Processes in Radiation Biology. Academic Press 1964
|W2|	WEYGAND-HILGETAG	Organisch Chemische Experimentierkunst, Joh. Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig 1964
|W3|	WILLIAMS, F.	J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3954
|W4|	WOJTECH, L. HEUSS, K.	Atompraxis 10 (1963) 404
|W5|	WOJTECH, L.	Biophysik 2 (1965) 217
|Z1|	ZAGORSKI, Z.P.	Abhandl. Deutsch. Akad. Wiss. Kl. f. Chemie, 1964, Nr. 1
|Z2|	ZIMMER, K.G.	Studien zur quantitativen Strahlenbiologie, Akad. Wiss. Lit. Mainz Math.-Nat. Kl., 1960, Nr. 3

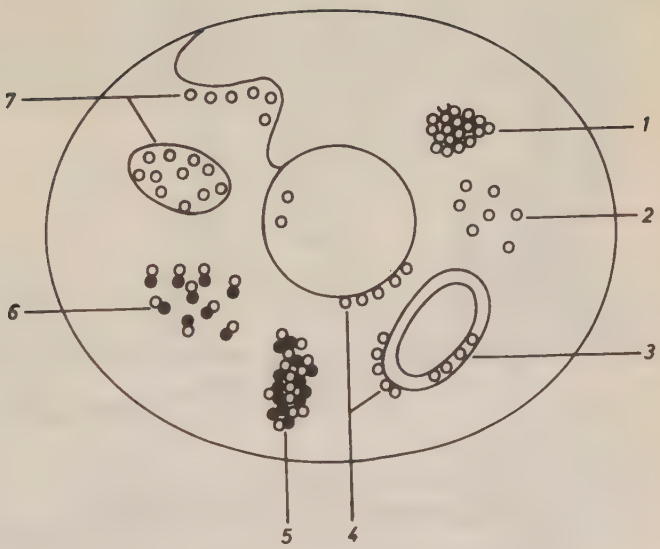


Abb. 1: Einige mögliche Existenzformen von Molekülen in einer Zelle nach OKADA |01|

1 Moleküle in der Form von Aggregaten der gleichen Art

2 Im wäßrigen Milieu gelöste Moleküle

3 Moleküle, die in Aggregate anderer Moleküle eingebettet sind

4 An der Oberfläche subzellularer Einheiten adsorbierte Moleküle

5 In Wasser gelöste Moleküle bei Anwesenheit einer hohen Konzentration anderer Moleküle

6 Molekülkomplexe

7 Moleküle, die in verschiedenen Compartments der Zelle eingeschlossen sind

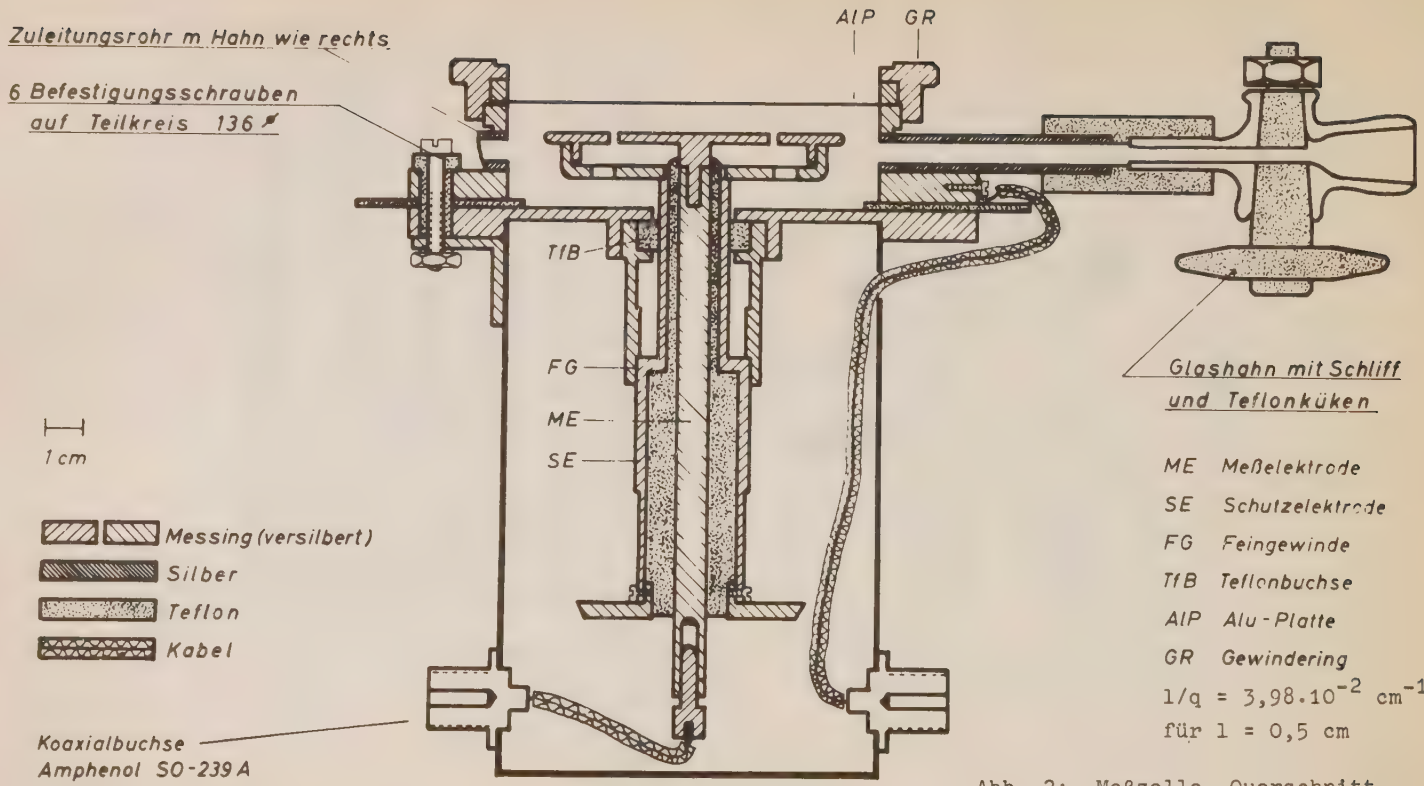


Abb. 2: Meßzelle, Querschnitt

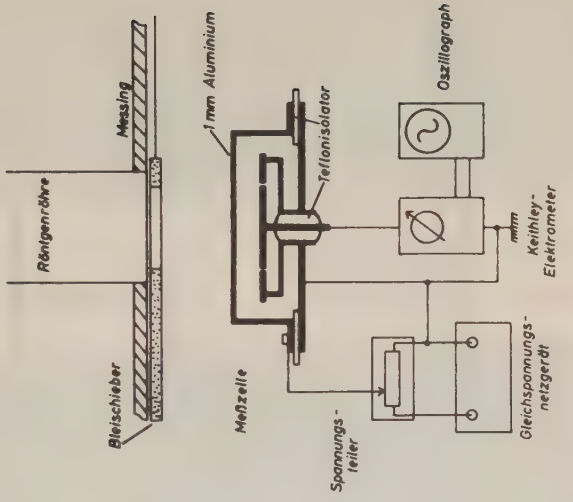


Abb. 3: Anordnung zur Messung der strahleninduzierten Leitfähigkeitserhöhung und des Volumenrekombinationskoeffizienten

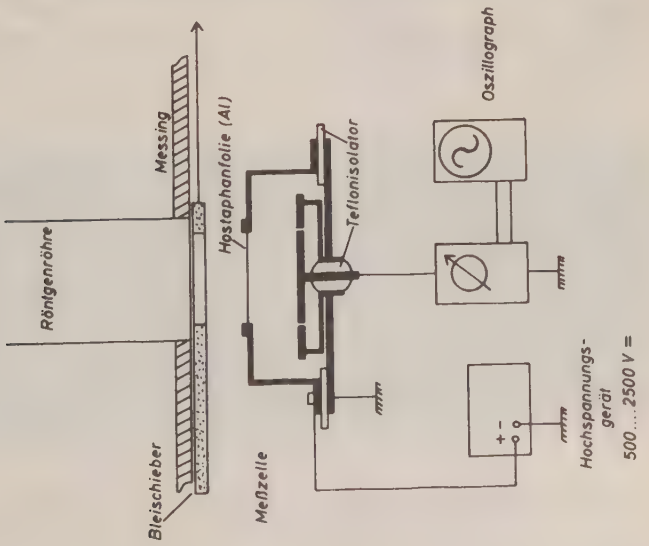


Abb. 4: Anordnung zur Beweglichkeitsmessung

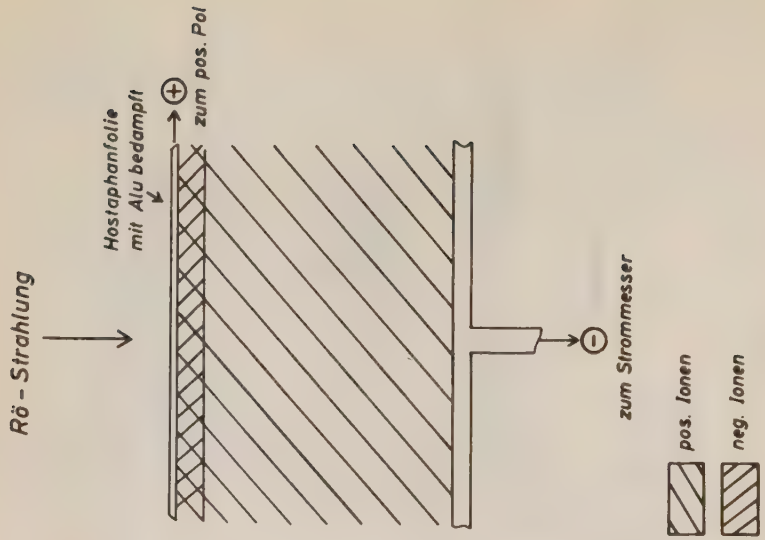
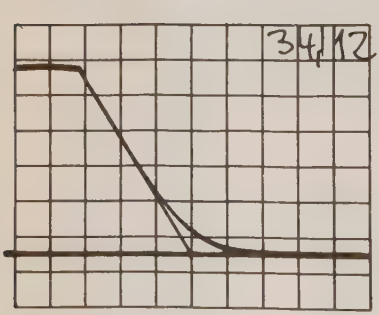
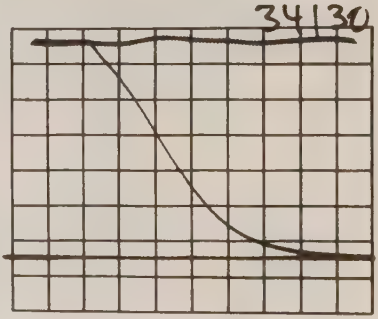


Abb. 5: Zur Messung der Ionenbeweglichkeiten



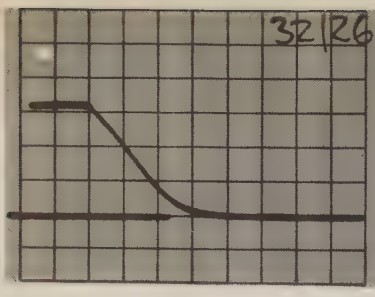
n-Hexan, neg. Ionen, U = 1000 V
Zeitachse t = 0,5 sec/x
(x = Abstand zweier vertikaler Rasterstriche)



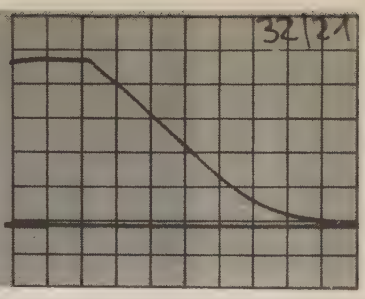
n-Hexan, pos. Ionen, U = 2000 V
Zeitachse t = 0,2 sec/x

Abb. 6 und 7: Oszillogramme zu den Beweglichkeitsmessungen (Die Originaloszillogramme wurden umkopiert und das Oszillographenraster nachverstärkt)

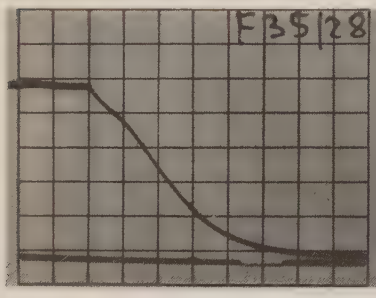
In Abb. 6 wurde der nach Gl. (20) berechnete Abfall des Ionisationsstromes eingetragen ($\mu_- = 9{,}1 \cdot 10^{-4}$ $cm^2 V^{-1} sec^{-1}$) d = 1,2 cm, $i = i_0 (1 - 0{,}63\ \tau)$



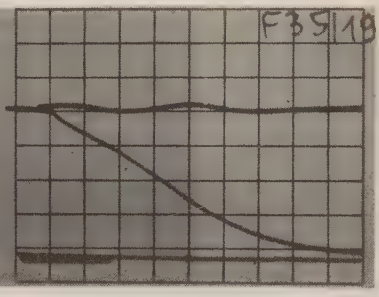
n-Heptan, neg. Ionen,
U = 1500 V,
Zeitachse t = 0,5 sec/x



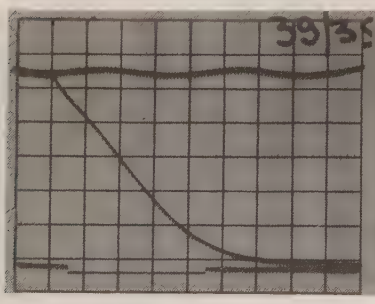
n-Heptan, pos. Ionen,
U = 2000 V,
Zeitachse t = 0,2 sec/x



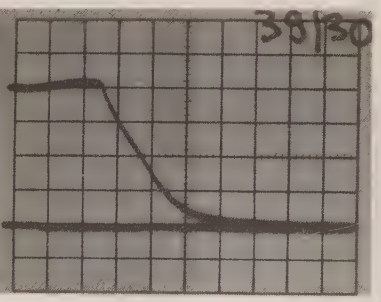
Cyclohexan, neg. Ionen,
U = 1250 V,
Zeitachse t = 0,5 sec/x



Cyclohexan, pos. Ionen,
U = 2000 V,
Zeitachse t = 0,2 sec/x

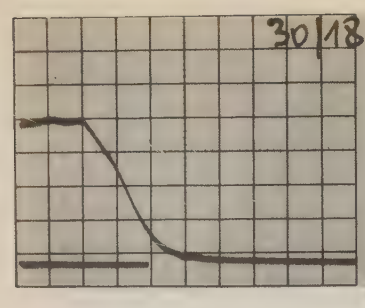


iso-Octan, neg. Ionen,
U = 2000 V,
Zeitachse t = 0,2 sec/x

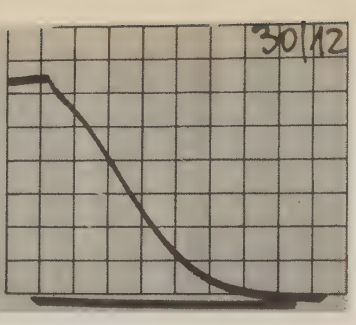


iso-Octan, pos. Ionen,
U = 1750 V,
Zeitachse t = 0,5 sec/x

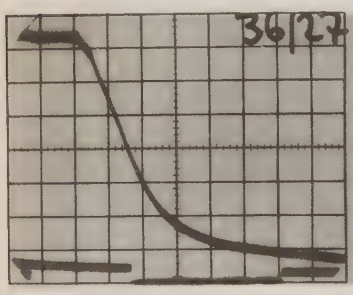
Abb. 8 bis 13: Oszillogramme zu den Beweglichkeitsmessungen



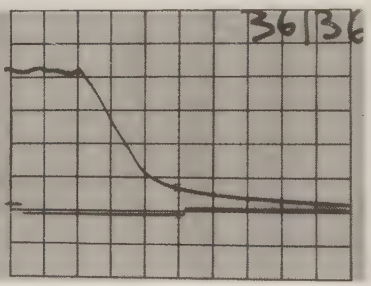
Benzol, neg. Ionen,
U = 2000 V,
Zeitachse t = 0,5 sec/x



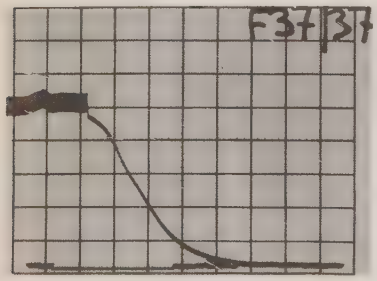
Benzol, pos. Ionen,
U = 1000 V,
Zeitachse t = 0,5 sec/x



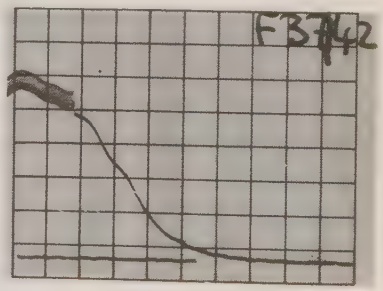
Dekalin, neg. Ionen,
U = 1250 V,
Zeitachse t = 1 sec/x



Dekalin, pos. Ionen,
U = 1500 V,
Zeitachse t = 1 sec/x

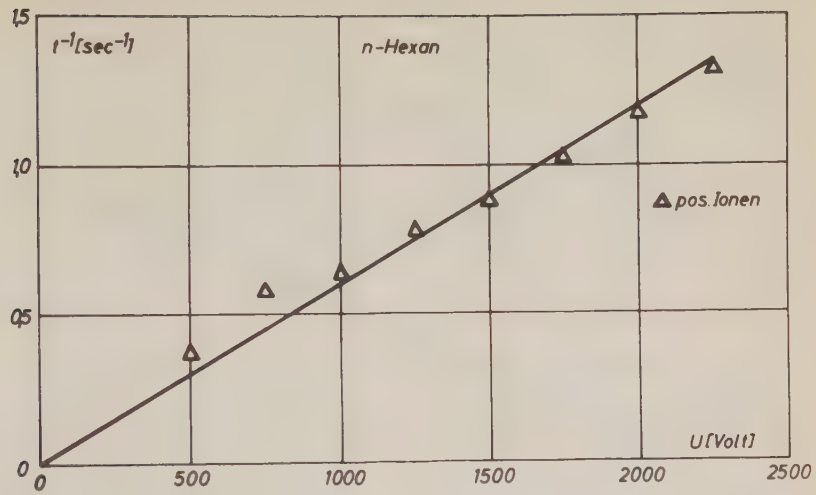


Tetrachlorkohlenstoff,
neg. Ionen, U = 2000 V,
Zeitachse t = 0,5 sec/x



Tetrachlorkohlenstoff,
pos. Ionen, U = 2000 V,
Zeitachse t = 0,5 sec/x

Abb. 14 bis 19: Oszillogramme zu den Beweglichkeitsmessungen



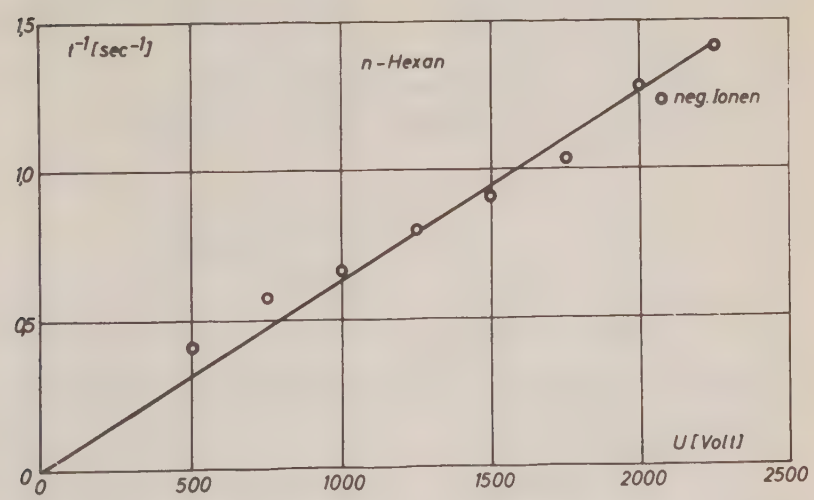
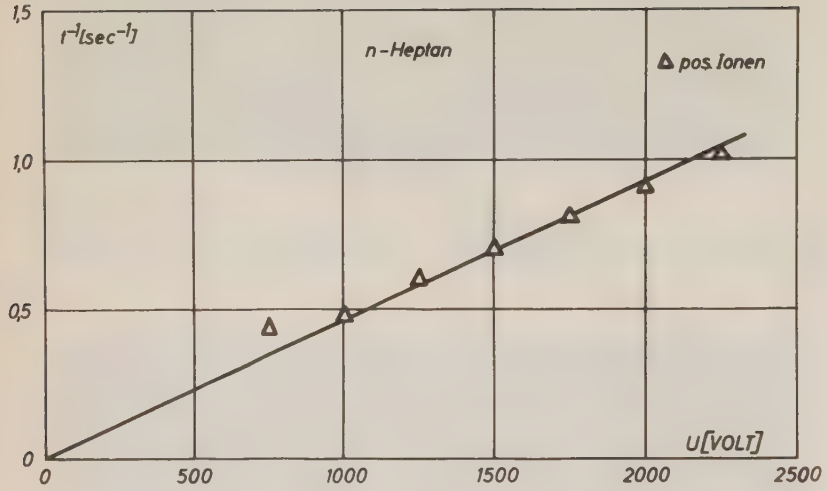


Abb. 20 und 21: Zur Ermittlung der Beweglichkeit nach Gl. (21)



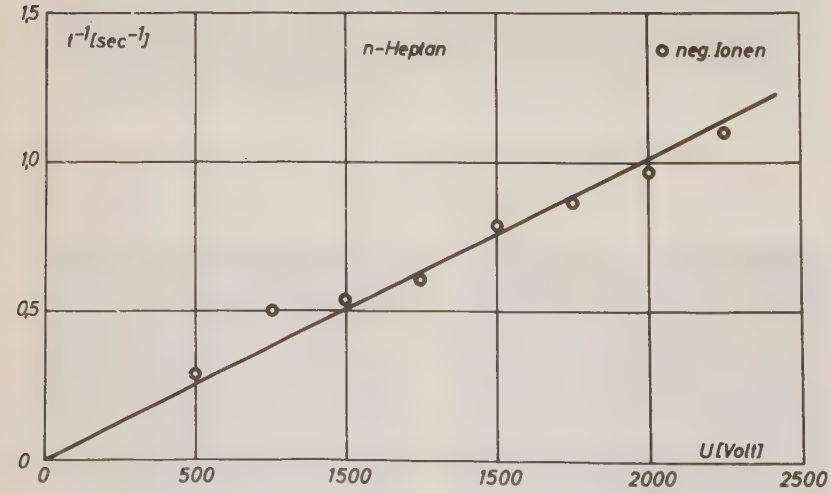


Abb. 22 und 23: Zur Ermittlung der Beweglichkeit nach Gl. (21)

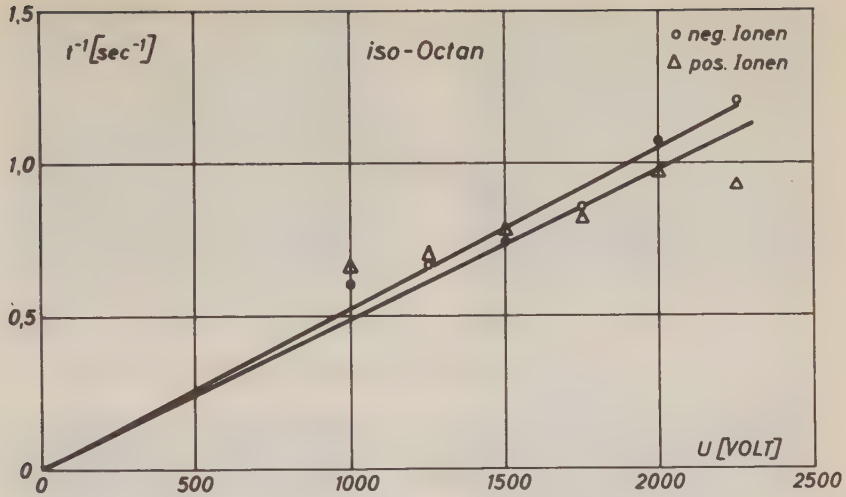
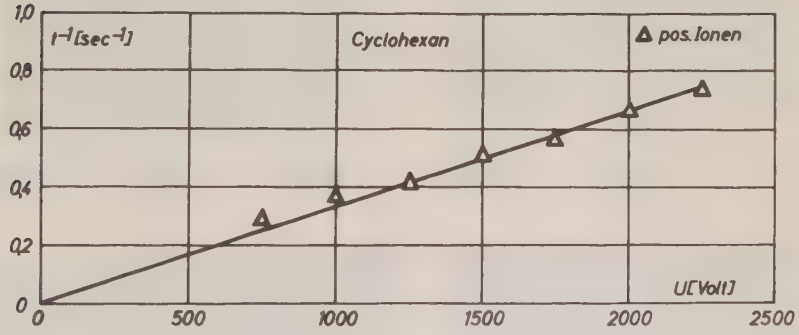


Abb. 24: Zur Ermittlung der Beweglichkeit nach Gl. (21)



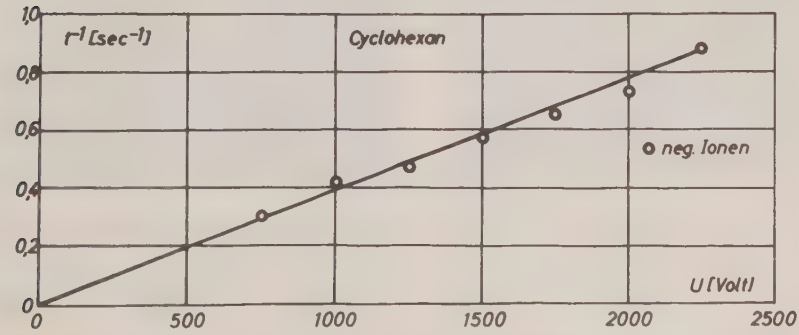


Abb. 25 und 26: Zur Ermittlung der Beweglichkeit nach Gl. (21)

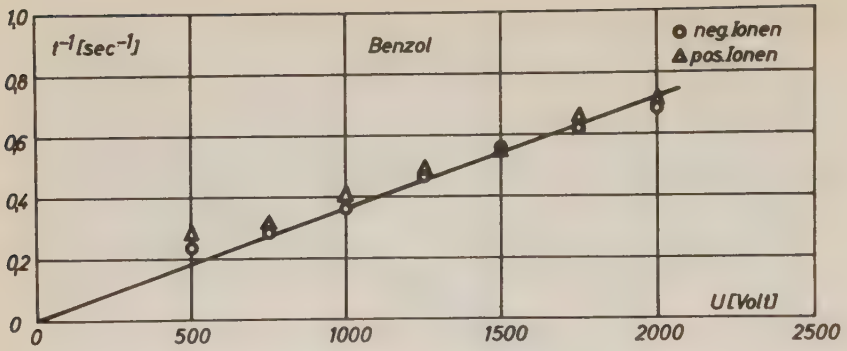


Abb. 27: Zur Ermittlung der Beweglichkeit nach Gl. (21)

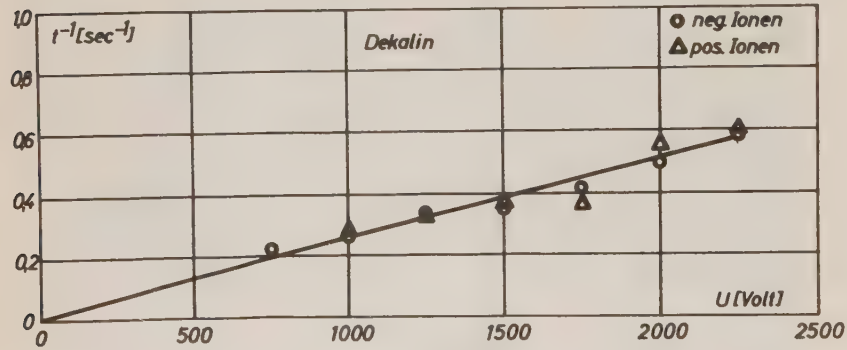


Abb. 28: Zur Ermittlung der Beweglichkeit nach Gl. (21)

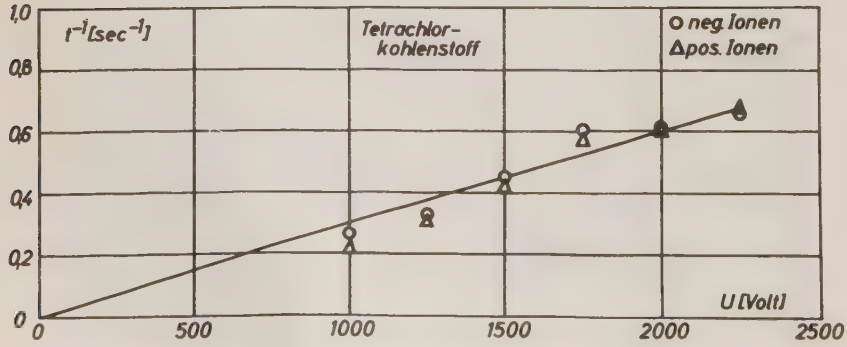
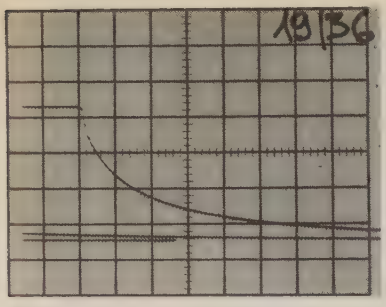
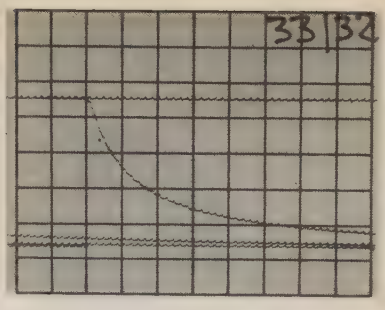


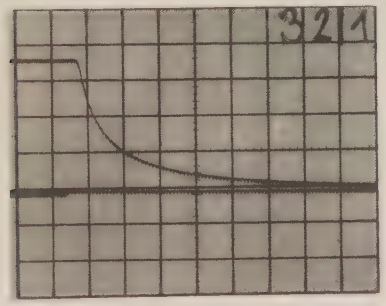
Abb. 29: Zur Ermittlung der Beweglichkeit nach Gl. (21)



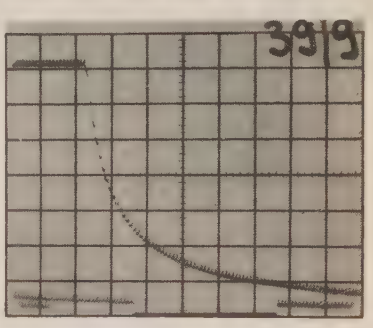
n-Pentan, U = 50 V, $I_{Rö}$ = 2 mA,
i = $8 \cdot 10^{-10}$ A, t = 0,2 sec/x



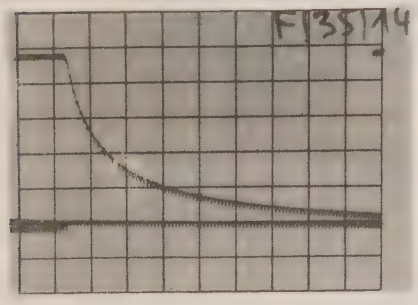
n-Hexan, U = 25 V, $I_{Rö}$ = 10 mA,
i = $9 \cdot 10^{-10}$ A, t = 0,1 sec/x



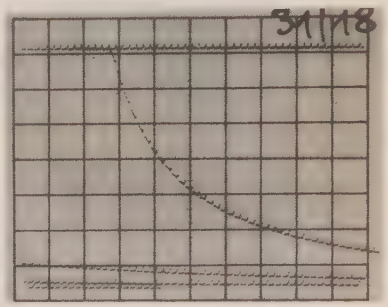
n-Heptan, U = 25 V, $I_{Rö}$ = 10 mA,
i = $8{,}05 \cdot 10^{-10}$ A, t = 0,2 sec/x



iso-Octan, U = 25 V, $I_{Rö}$ = 8 mA,
i = $7{,}5 \cdot 10^{-10}$ A, t = 0,2 sec/x

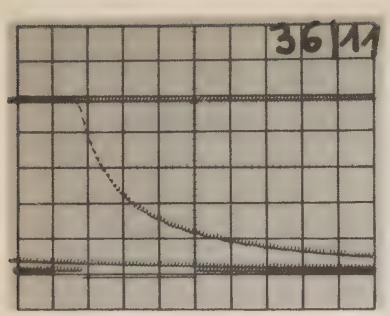


Cyclohexan, U = 25 V, $I_{Rö}$ = 8 mA,
i = $5{,}45 \cdot 10^{-10}$ A, t = 0,2 sec/x

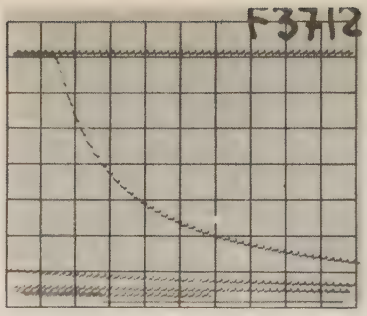


Benzol, U = 25 V, $I_{Rö}$ = 10 mA,
i = $7{,}4 \cdot 10^{-10}$ A, t = 0,1 sec/x

Abb. 30 bis 35: Abklingkurven, Oszillogramme zur Bestimmung des Volumenrekombinationskoeffizienten



Dekalin, U = 25 V, $I_{Rö}$ = 15 mA, i = $5{,}33 \cdot 10^{-10}$ A, t = 0,2 sec/x
Abb. 36 und 37:



Tetrachlorkohlenstoff, U = 25 V, $I_{Rö}$ " 1 mA, i = $7{,}45 \cdot 10^{-10}$, t = 0,1 sec/x

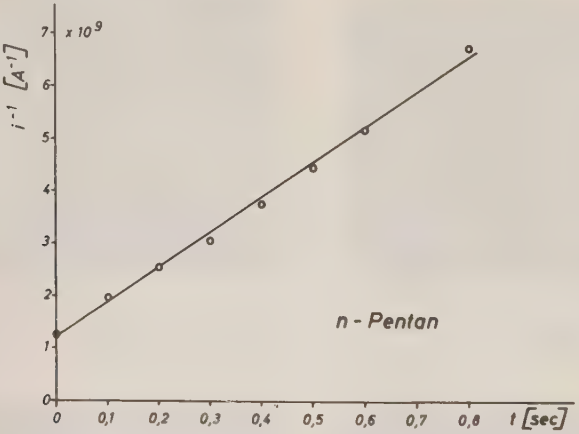


Abb. 38: Auswertung von Abb. 30 nach Gl. (15)

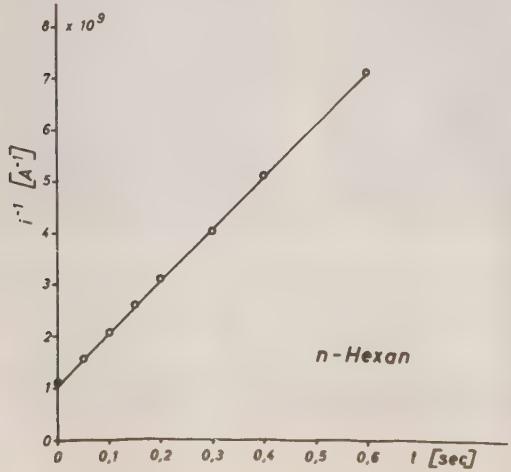


Abb. 39: Auswertung von Abb. 31 nach Gl. (15)

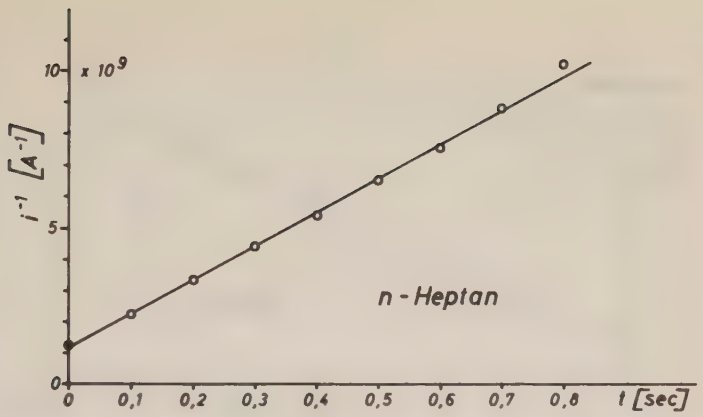


Abb. 40: Auswertung von Abb. 32 nach Gl. (15)

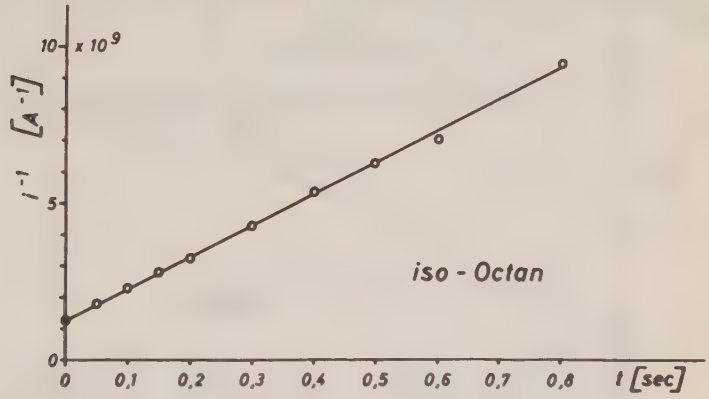


Abb. 41: Auswertung von Abb. 33 nach Gl. (15)

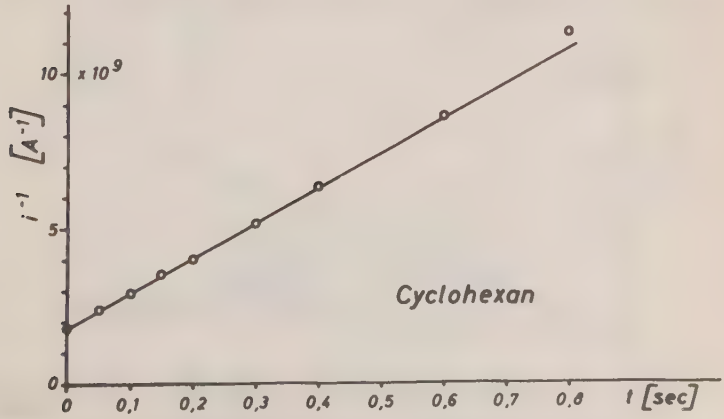


Abb. 42: Auswertung von Abb. 34 nach Gl. (15)

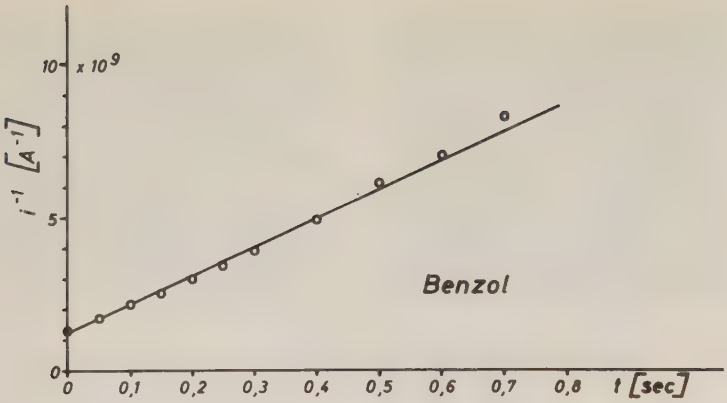


Abb. 43: Auswertung von Abb. 35 nach Gl. (15)

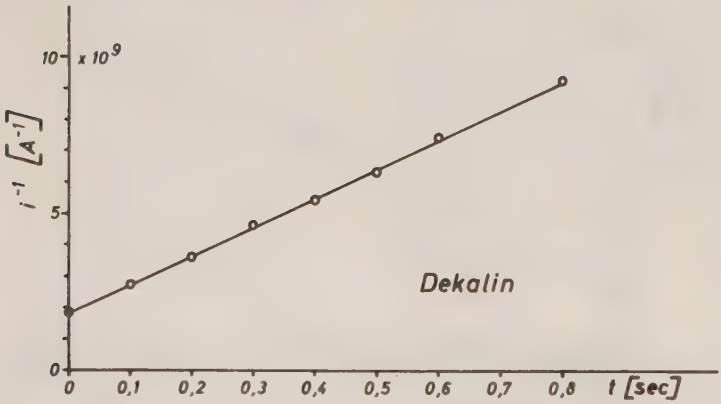


Abb. 44: Auswertung von Abb. 36 nach Gl. (15)

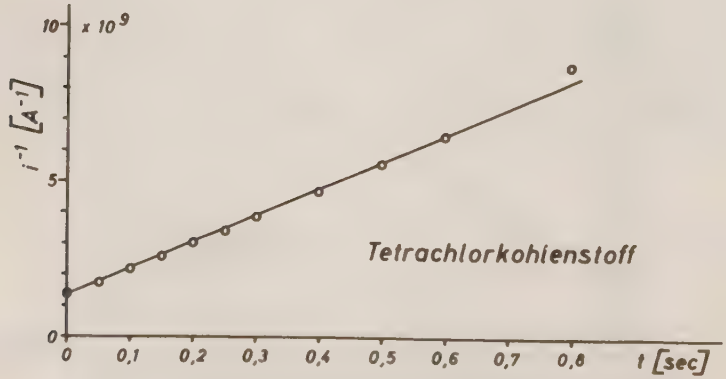


Abb. 45: Auswertung von Abb. 37 nach Gl. (15)

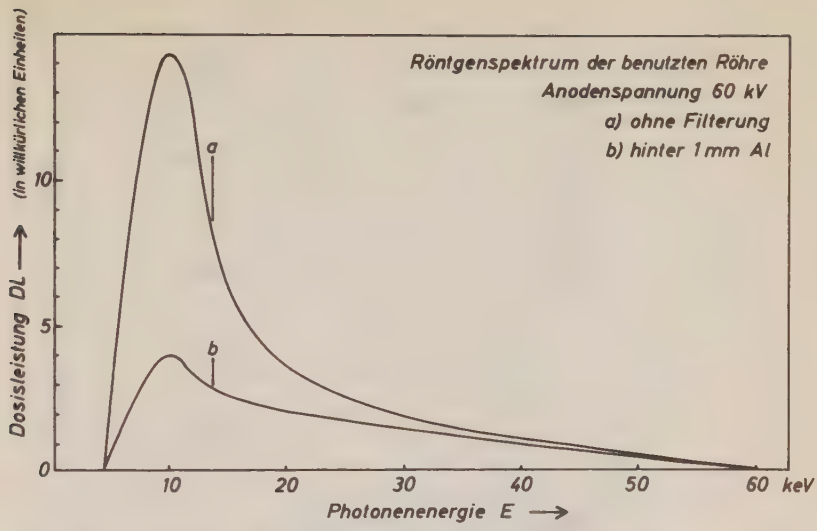


Abb. 46: Röntgenspektrum der benutzten Röhre nach SEIDEL |S2|, S. 47

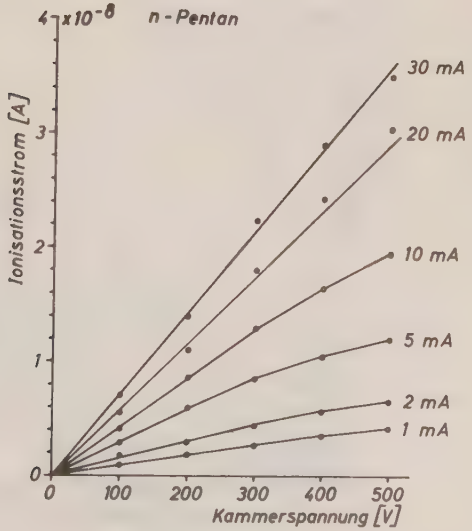


Abb. 47: Strom-Spannungskurven

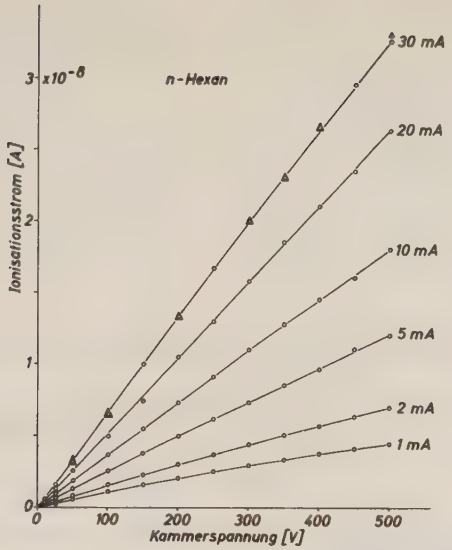


Abb. 48: Strom-Spannungskurven

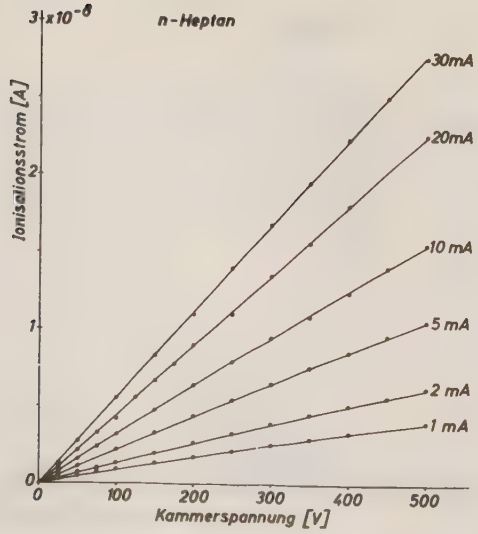


Abb. 49: Strom-Spannungskurven

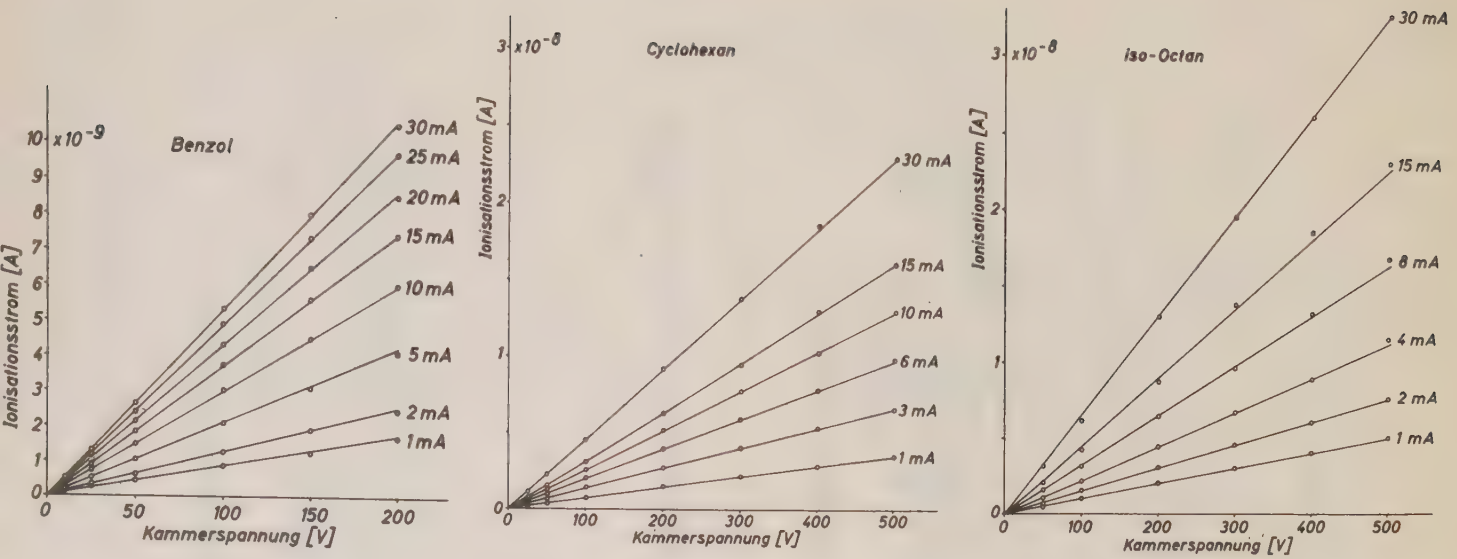


Abb. 50 bis 52: Strom-Spannungskurven

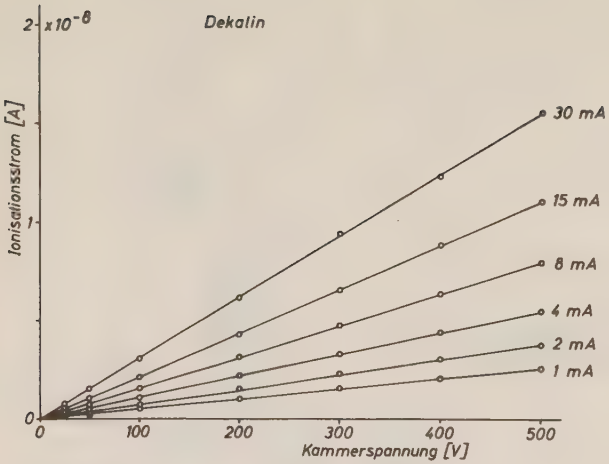


Abb. 53: Strom-Spannungskurven

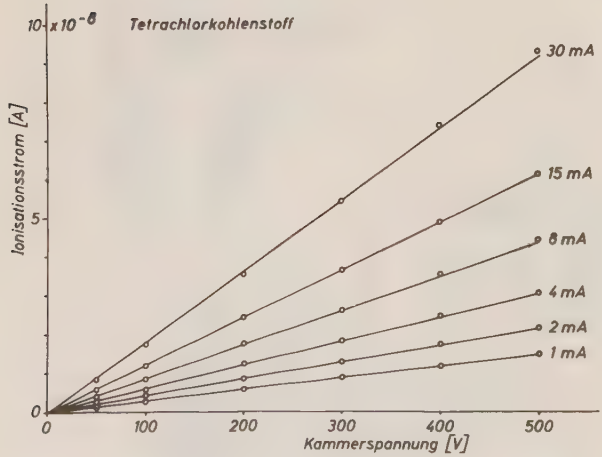


Abb. 54: Strom-Spannungskurven

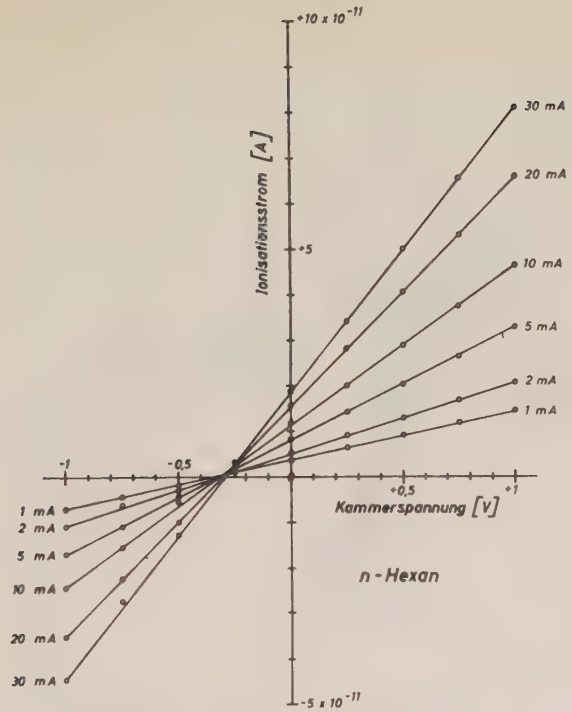


Abb. 55: Strom-Spannungskurven bei kleinen Spannungen

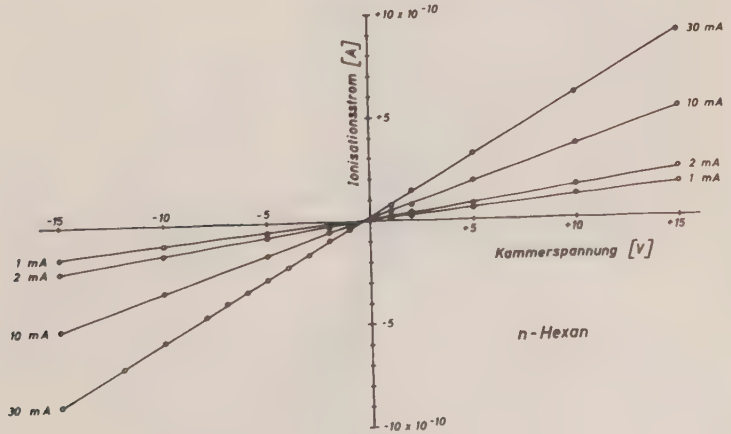
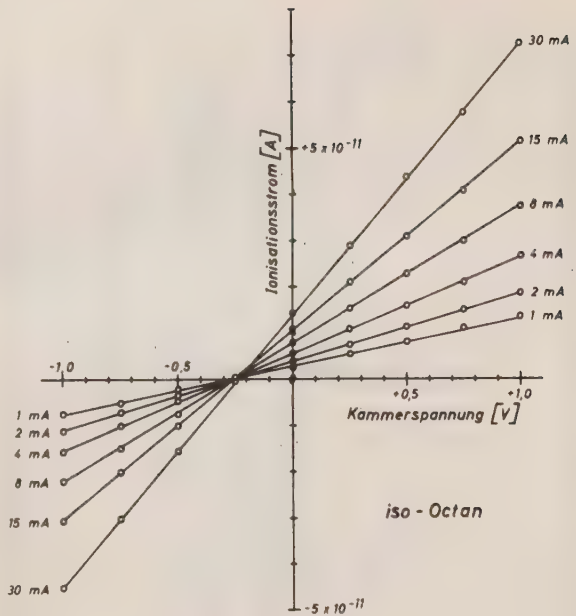


Abb. 56: Strom-Spannungskurven bei kleinen Spannungen



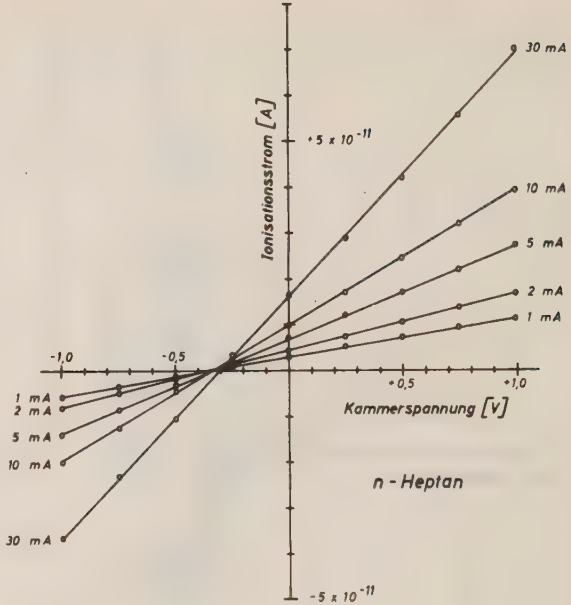


Abb. 57 und 58: Strom-Spannungskurven bei kleinen Spannungen

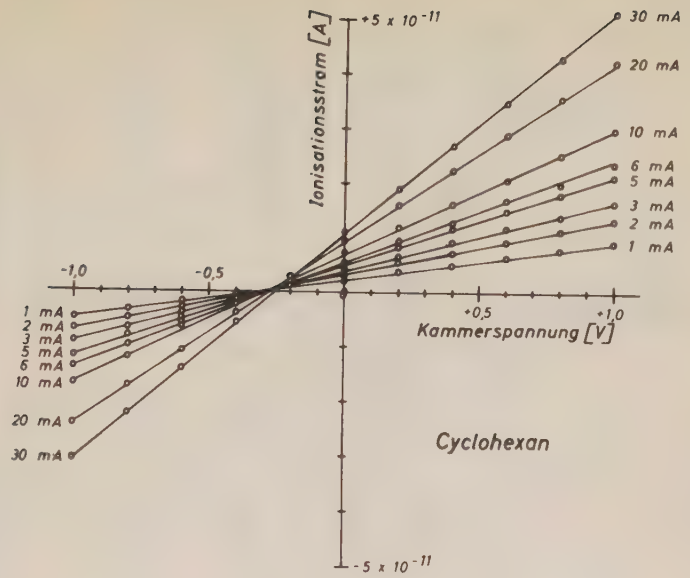


Abb. 59: Strom-Spannungskurven bei kleinen Spannungen

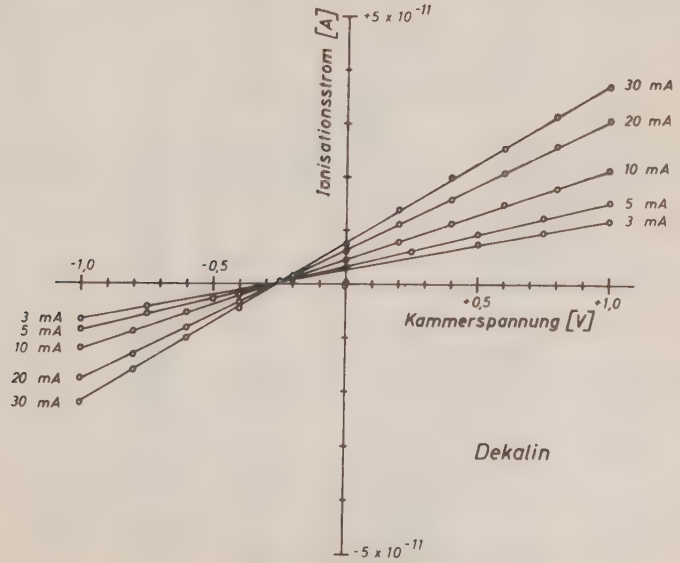


Abb. 60: Strom-Spannungskurven bei kleinen Spannungen

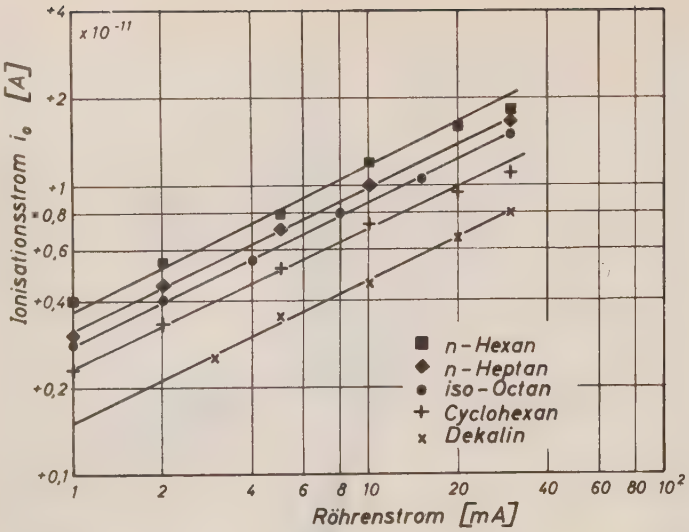


Abb. 62: Zum "Röntgenelementstrom" bei verschiedenen Flüssigkeiten

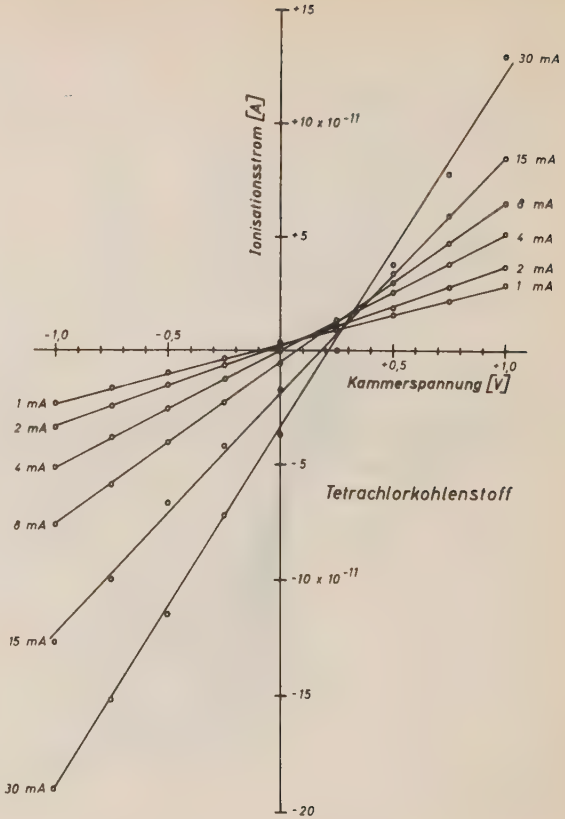
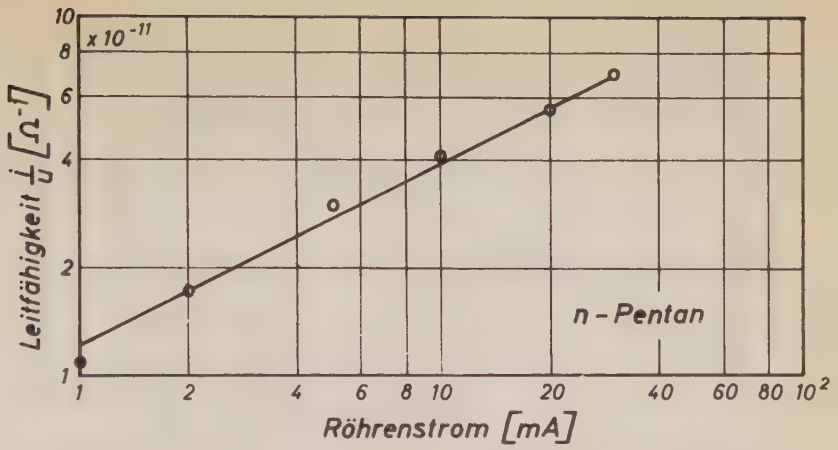
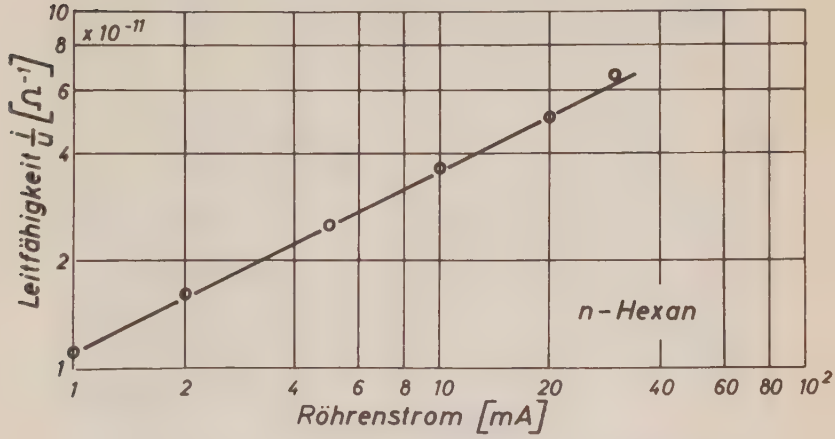


Abb. 61:

Strom-Spannungskurven bei kleinen Spannungen





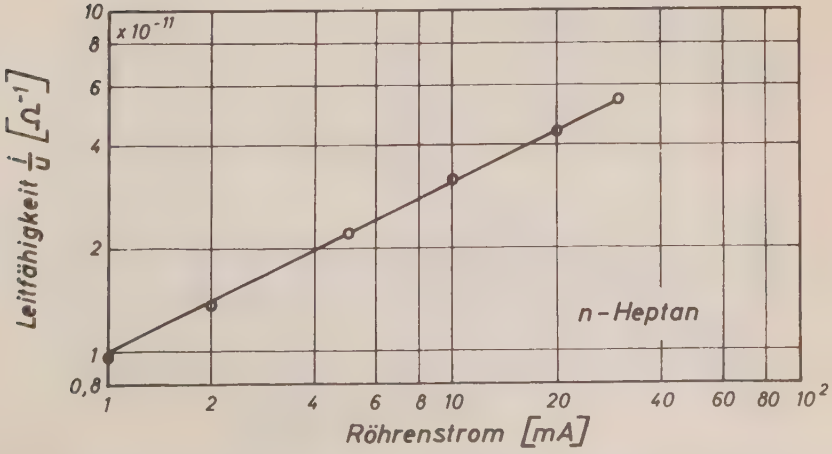
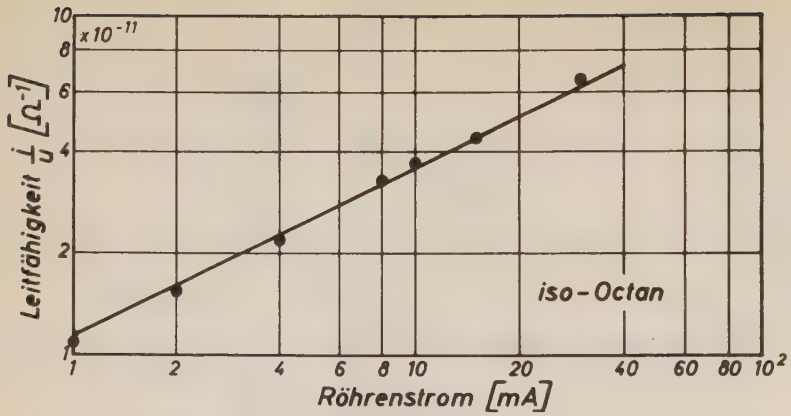
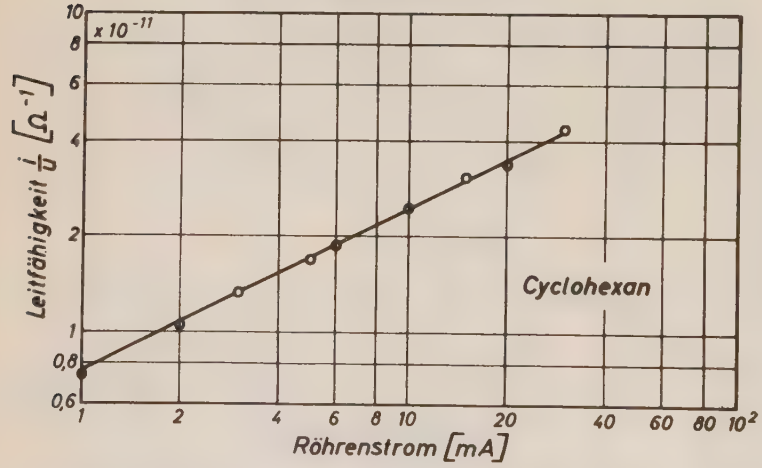


Abb. 63 bis 65: Die strahleninduzierte Leitfähigkeit als Funktion des Röhrenstromes (Dosisleistung)





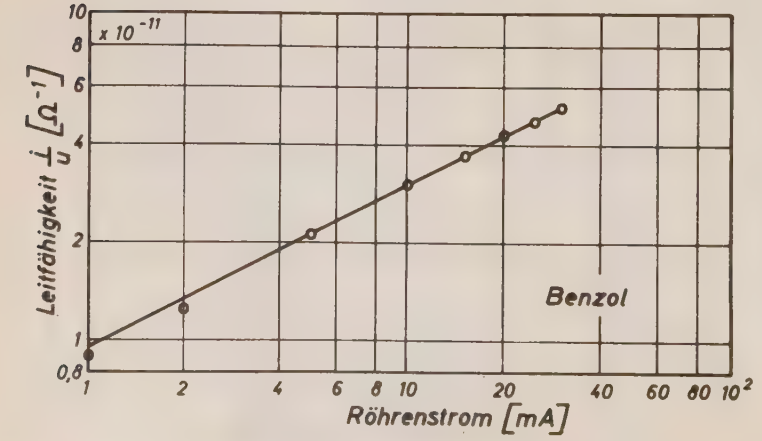
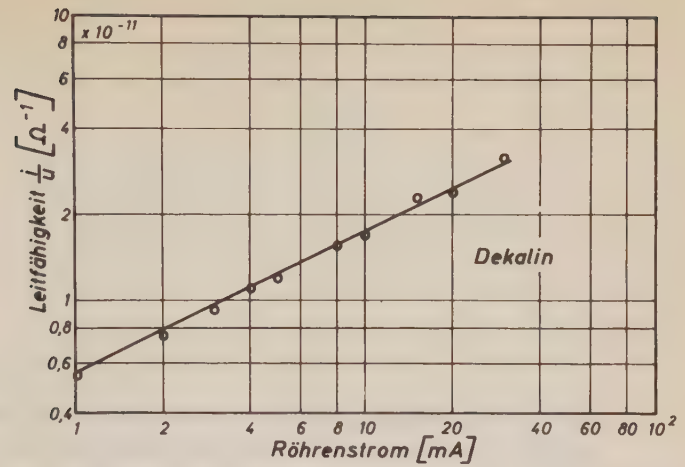


Abb. 66 bis 68: Die strahleninduzierte Leitfähigkeit als Funktion des Röhrenstromes (Dosisleistung)



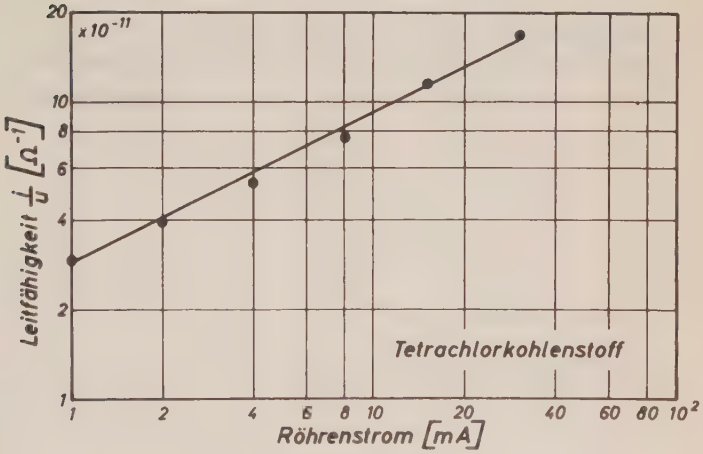


Abb. 69 und 70: Die strahleninduzierte Leitfähigkeit als Funktion des Röhrenstromes (Dosisleistung)

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Biophysik der Freien Universität Berlin durchgeführt. Herrn Prof. Dr. W. Stein bin ich für das Thema sowie anregende Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn G. Bjeske danke ich für den Bau der Meßzelle und für zahlreiche kleinere Arbeiten während der Durchführung der Untersuchungen.

Lebenslauf

Am 12. Juni 1936 wurde ich, Werner Fritz Schmidt, als Sohn des Universitätsobersekretärs Paul Otto Schmidt und seiner Ehefrau Elise, geb. Feist, in Berlin-Lichterfelde geboren. Von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschulen in Berlin-Pankow, Peterswalde/Ostpreußen und Rothkirch/Schlesien. 1946 trat ich in die Carl-von-Ossietzky-Oberschule in Berlin-Pankow ein und legte dort 1954 die Reifeprüfung ab.

1954 begann ich das Studium der Physik an der Humboldt-Universität. Nach 5 Semestern wechselte ich zur Freien Universität über und legte hier 1961 das Diplomexamen in Physik ab.

Seit 1961 bin ich wissenschaftlicher Assistent am Institut für Biophysik der Freien Universität Berlin.